

Silvia Pelegrini

**PRODUÇÃO DE SEMICONDUTORES DE ÓXIDO DE COBRE
TIPO – N ELETRODEPOSITADOS.**

Florianópolis - SC
2010

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC
Curso de Pós – Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais
Departamento de Engenharia Mecânica

**PRODUÇÃO DE SEMICONDUTORES DE ÓXIDO DE COBRE
TIPO – N ELETRODEPOSITADOS.**

Mestranda: Silvia Pelegrini
Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa.

*Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciências e
Engenharia de Materiais, da UFSC,
com parte dos requisitos à obtenção do
título de Mestre em Ciências e
Engenharia de Materiais.*

Florianópolis
Fevereiro de 2010.

Catalogação na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

P381p Pelegrini, Silvia

Produção de semicondutores de óxido de cobre tipo - N
eletrodepositados [dissertação] / Silvia Pelegrini ;
orientador, André Avelino Pasa. - Florianópolis, SC, 2010.
84 p.: il., grafs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Engenharia de materiais.
3. Eletrodeposicao. 4. Óxido de cobre. 5. Semicondutores.
I. Pasa, Andre Avelino. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

PRODUÇÃO DE SEMICONDUTORES DE ÓXIDO DE COBRE TIPO – N ELETRODEPOSITADOS.

SILVIA PELEGRINI

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Aprovada em sua forma final pelo programa de pós- graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. André Avelino Pasa, Dr.
FSC. FSCMC/UFSC - Orientador

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr. Sc.
Departamento de Eng. Mecânica – UFSC
Coordenador do PGMAT

Banca Examinadora

Prof. Alexandre Lago, Dr. Rer. Nat.
EMC/UFSC - Presidente

Prof. Rafael Galina Delatorre, Dr.
UFFS/UFSC Membro Externo

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. -Eng.
EMC/UFSC – Membro

*“Aos meus pais Valentin e Lizalaine,
pelo amor que sempre tiveram por
mim”.*

Agradecimentos

“No período em que trabalhei no LFFS, com certeza tive muito a agradecer as varias pessoas deste grupo e entre outras que estiveram ao meu lado me apoiando neste momento tão importante para mim.

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais Valentin Pelegrini e Lizalaine Manfredini Pelegrini por todo amor e confiança depositada em mim.

Aos meus queridos orientadores, André Alevino Pasa e Alexandre Da Cas Viegas, que foram os principais colaboradores deste trabalho. Por toda a dedicação e apoio prestado não somente nos momentos de dúvidas, mas também nas horas de descontração.

À UFSC, em especial ao LCME, LABMAT e ao LDRX pelo acompanhamento oferecido durante as medidas de MEV, Raman e Raios-X.

Ao mesmo tempo, sou grata a todos os meus colegas de trabalho e amigos pelo apoio que me deram nesta caminhada, bem como a meus irmãos Leandro e Juliana, que por sua vez agüentaram o meu mau humor no final deste curso. E principalmente ao meu namorado Paulo, que me ajudou muitas vezes a estudar, acreditando em mim quando eu mesma não mais acreditava.

A coordenação do curso de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, pela oportunidade. Ao CNPq por todo o apoio financeiro.

A Deus que esteve presente em todas as situações.

Enfim, a todos que colaboraram, por pouco que seja, para que eu pudesse, assim, obter um sucesso neste meu trabalho. E graças a todos tenho hoje muito mais a agradecer do que pedir”.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE SÍMBOLOS.....	17
RESUMO.....	19
ABSTRACT.....	21
1 – INTRODUÇÃO.....	23
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 – Semicondutores.....	25
2.1.1 – Semicondutores Intrínsecos.....	27
2.1.2 – Semicondutores Extrínsecos.....	29
2.2 – Junções de Semicondutores.....	31
2.2.1 – Homojunções.....	31
2.2.2 – Heterojunções.....	32
2.2.3 – Junção Metal – Semicondutor	33
2.3 – Diodos.....	35
2.3.1- Diodo de Junção.....	35
2.3.2 – Diodo de barreira Schottky.....	36
2.4 – Semicondutor óxido de cobre.....	37
2.5 – Eletrodeposição.....	38
2.5.1 - Mecanismos de Eletrodeposição	40
2.5.2 - Eletrodeposição Potenciostática.....	41
2.5.3 – Voltametria.....	44

3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	46
3.1 – Eletrodeposição de Óxido de cobre.....	46
3.1.1- Eletrólito	47
3.1.2- Eletrodo de Trabalho	48
3.2 – Técnicas de Caracterização.....	50
3.2.1 – Difração de Raios X.....	50
3.2.2 – Espectroscopia Raman	51
3.2.3 – Caracterização elétrica	53
3.2.4 – Microscopia Eletrônica de varredura	54
3.2.5 – EDS.....	56
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
4.1 – Eletrodeposição de Cu₂O.....	58
4.2 – Difração de Raios X.....	63
4.3 – Espectroscopia Raman.....	65
4.4 – Caracterização elétrica.....	68
4.5 – Microscopia Eletrônica (FEG).....	74
4.6 – EDS.....	76
5 – CONCLUSÃO.....	79
6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ocupação de bandas em isolantes (a) e em condutores (b). As regiões hachuradas representam as faixas de energia ocupadas pelos elétrons [11].....	26
Figura 2: Bandas de valência e condução em semicondutores. As regiões hachuradas representam a ocupação dos elétrons em $T > 0$ [11].....	26
Figura 3: (a) Estrutura de bandas de energia de semicondutor de gap direto. (b) Estrutura de bandas de energia de semicondutor de gap indireto (Kittel 1978) [16].....	27
Figura 4: (a) Estrutura de bandas de energia de arseneto de gálio (GaAs). (b) Estrutura de bandas de energia do silício (Si) [11].....	27
Figura 5: Condutividade de uma variedade de materiais a temperatura ambiente [11].....	28
Figura 6: Esquema demonstrando os elétrons e os buracos de semicondutores (Ge ou Si, por exemplo) tipo p e tipo n respectivamente [11].....	30
Figura 7: Representação esquemática dos níveis de impurezas do gap de semicondutores dopados [11].....	30
Figura 8: (a) Semicondutor p e n separados. (b) Cargas, campo elétrico, potencial e níveis de energia na região de carga espacial (depleção) da junção p-n [11].....	32
Figura 9: Diagrama de energia de uma heterojunção de n-GaAs e p-(GaAl)As: (a) Materiais separados; (b) Junção em equilíbrio [11].....	33
Figura 10: Ilustração identificando as funções trabalho ϕ e afinidade eletrônica χ nos diagramas de energia de um metal (a) e de um semicondutor (b) separados [11]. Sendo E_0 energia do elétron longe do material.....	33
Figura 11: Diagrama de energia de junção metal-semicondutor em equilíbrio: (a) Semicondutor tipo n com $\phi_s < \phi_m$ (b) Semicondutor tipo p $\phi_s > \phi_m$ [11]. Onde l é a largura da camada de depleção.....	34
Figura 12: Característica I-V de junção p-n ideal dada pela equação do diodo com $I_s = 0,25\mu A$, valor adequado para uma junção de Ge. A curva em (b) é a mesma que em (a), feita em escala ampliada para mostrar o comportamento em torno da origem [11].....	36

Figura 13: Comparação entre as características I-V de um diodo Schottky (a) e um diodo de junção p-n (b) de Si. Ambas as curvas foram obtidas da equação do diodo (equação 1). Sendo: (a) $I_s = 0,25\mu A$; (b) $I_s = 1nA$	37
Figura 14: Esquema demonstrando o processo de eletrodeposição [43].....	39
Figura 15: Foto do potenciostato utilizado na eletrodeposição, os eletrodos ficam mergulhados no eletrólito e acomodados no interior da caixa ao lado do potenciostato.....	39
Figura 16: Esquema ilustrando o mecanismo de formação de depósitos por eletrodeposição (eletrodepósitos) em superfícies sólidas.....	41
Figura 17: Gráfico da corrente em função do tempo ou transiente..	42
Figura 18: Voltamograma cíclico com a indicação da presença de laço de nucleação, pico de redução e as regiões 1 e 2 que indicam os disparos da corrente para um eletrodo de trabalho diferente e igual, respectivamente, aos íons a serem reduzidos [18].....	44
Figura 19: Foto do eletrólito (solução) durante uma medida do pH da solução. Neste caso o pH é 7,5.....	48
Figura 20: Foto da evaporadora utilizada para obter os filmes de ouro sobre silício que servirão de substrato para a deposição do óxido de cobre, ao lado substratos de ouro evaporados sobre silício.....	49
Figura 21: Procedimento de montagem do eletrodo de trabalho para a etapa de eletrodeposição.....	50
Figura 22: Esquema da difração de raios X em uma rede cristalina.....	51
Figura 23: Esquema do funcionamento da microscopia Raman.....	53
Figura 24: Representa as curvas de capacitância, bem como as equações destas curvas, para dois semicondutores diferentes, um p e o outro n [2].....	54
Figura 25: Foto do microscópio eletrônico de varredura (FEG) utilizado na caracterização dos filmes [39].....	56
Figura 26: Voltamograma com velocidade de varredura de 10mV/s e solução de pH 7,5 não dopada. O gráfico menor representa a região ampliada entre os potenciais de -0,4V até -0,1V, ou seja, o pico de redução onde correm os depósitos de Cu_2O desejados.....	59
Figura 27: Voltamograma com velocidade de varredura de 10mV/s para o substrato de ouro e solução de pH 7,5 com a adição de cloro.....	60
Figura 28: Voltamogramas com velocidade de varredura de 10mV/s para o substrato de ouro e solução de pH 7,5 com adição de cloro ampliado em vermelho, e em preto esta a curva sem o dopante.....	61
Figura 29: Transientes de corrente para soluções de pH 12,5 e 7,5 com e	

sem dopagem.....	62
Figura 30: Fotos de alguns filmes de óxido de cobre sobre substrato de ouro, as cores representam diferentes espessuras. a) filmes com solução de pH 7,5 dopados b) com solução de pH 12,5.....	63
Figura 31: Raios-X amostras de Cu_2O com pH 7,5 com e sem dopagem. Não foi apresentada nenhuma diferença no difratograma entre os óxidos dopados e não dopados.....	64
Figura 32: Raios-X de amostras de Cu_2O com pH 12,5 não dopadas....	65
Figura 33: Raman de amostras de Cu_2O com pH 7,5 sem dopagem.....	66
Figura 34: Raman de amostras de Cu_2O com pH 7,5 com dopagem.....	67
Figura 35: Raman de amostras de Cu_2O com pH 12,5 sem dopagem....	68
Figura 36: Foto do posicionador (XYZ) utilizado para realizar as medidas elétricas.....	69
Figura 37: Gráficos representando medidas de $I \times V$ da junção $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$, tipo p não dopado e n dopado respectivamente com característica de condução ôhmica. a) curva retirada da literatura [17] b) curva obtida experimentalmente para o Cu_2O tipo n (pH = 7,5) com dopagem.....	70
Figura 38: Ilustração de um filme de Cu_2O com pH 7,5 visto de lado pronto para a realização da medida elétrica, utilizando um contato de ferro com uma ponta de platina da ordem de 2 micra de diâmetro.....	71
Figura 39: Curva $I \times V$ de diodo Schottky para filmes de Cu_2O com pH 7,5 dopado. A junção $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ é ôhmica e a junção $\text{Fe}/\text{Cu}_2\text{O}$ é Schottky.....	71
Figura 40: Ilustração de um filme de Cu_2O com pH 12,5 visto de lado pronto para a realização da medida elétrica, utilizando um contato de cobalto com uma ponta de platina da ordem de 2 micra de diâmetro....	72
Figura 41: Curva $I \times V$ de diodo Schottky para filmes de Cu_2O com pH 12,5. A junção $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ é ôhmica e a junção $\text{Co}/\text{Cu}_2\text{O}$ é Schottky.....	72
Figura 42: Curvas de capacitância para o semiconductor silício p e n, com contato metálico Schottky de cobalto.....	73
Figura 43: Curvas de capacitância para o semiconductor Cu_2O com solução de pH 12,5 e 7,5 respectivamente, com contato metálico Schottky de cobalto e ferro respectivamente.....	74
Figura 44: Imagens de FEG com depósitos à 60°C: a) pH 7,5 sem dopagem, b) pH 7,5 com dopagem c) pH 12,5.....	75
Figura 45: Imagens de FEG com solução de pH 12,5 e temperaturas de deposição 60°C e 20°C respectivamente.....	75
Figura 46: Análise química de uma amostra de óxido de cobre com solução de pH 7,5 sem dopagem, onde não se observa a presença de Cloro.....	76

Figura 47: Análise química de uma amostra de óxido de cobre com solução de pH 7,5 com dopagem, onde se observa a presença de Cloro.....	77
Figura 48: Análise química de uma amostra de óxido de cobre com solução de pH 12,5 que não foi dopado neste trabalho.....	77

LISTA DE SÍMBOLOS

Cu_2O : óxido de cobre
 CuSO_4 : Sulfato de cobre
 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$: Ácido Láctico
Si: Silício
Au: Ouro
Cu: Cobre
 CuCl_2 : Cloreto de cobre
Fe: Ferro
Co: Cobalto
FEG - MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS: Técnica de Dispersão de Energia
NaOH: Hidróxido de sódio
eV: Elétrons-Volt
 E_g : Energia do gap
 E_F : Energia de Fermi
BV: Banda de Valência
BC: Banda de Condução
GaAs: Arseneto de Gálio
GaIn: Liga de Gálio-indio
Ge: Germânio
 \emptyset : Função Trabalho
 \emptyset_m : Função Trabalho do metal
 \emptyset_s : Função Trabalho do semiconductor
 χ : Afinidade eletrônica
 $\hbar\omega$: Energia
 l : Largura da camada de depleção
 k : Vetor de onda
IxV: Corrente versus Tensão

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos filmes finos do semicondutor óxido cuproso (Cu_2O) através da técnica de eletrodeposição, que consiste no crescimento de determinado material sobre um substrato sólido através de reações eletroquímicas. O objetivo deste estudo é produzir e caracterizar semicondutores de Cu_2O , bem como, controlar o tipo de portador majoritário de carga, através da variação do pH da solução (eletrólito) e da adição de dopante (Cloro). O óxido de cobre é naturalmente um semicondutor do tipo p, porém através da adição de íons hidroxila (controle do pH) ou de átomos de Cloro, pode-se controlar o tipo de portador majoritário como p ou n, que será desenvolvido neste trabalho. Trabalhos recentes demonstram que quanto maior o caráter básico da solução, maior é a possibilidade de obter um semicondutor de Cu_2O do tipo p. Em contrapartida, quanto menor é o caráter básico da solução maior é a possibilidade de obter um semicondutor do tipo n. Isso se deve ao fato, de que o pH da solução pode controlar a quantidade de oxigênio incorporado em filmes de óxido cuproso durante a deposição eletroquímica. Além disso, foi acrescentado um dopante ao Cu_2O , a fim de obter o tipo n deste material, dando prosseguimento aos estudos de produção e caracterização de óxido de cobre por eletrodeposição, no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies da UFSC. Para tanto, foram produzidas junções Schottky (metal/semicondutor), com o propósito de caracterizar o tipo de semicondutor através de suas propriedades elétricas, ou seja, curvas I-V de diodo Schottky e medidas de capacitância. Para obter informações sobre a existência de óxido de cobre depositado sobre o substrato metálico utilizou-se a difração de raios-X e a espectroscopia Raman. Para verificar a presença do dopante, foi utilizada a técnica de Dispersão em Energia (EDS). Outro aspecto de investigação foi estudar a superfície dos filmes através de microscopia eletrônica (FEG). A partir desse estudo pretende-se investigar futuramente as propriedades de dispositivos como diodos de junção pn (homojunções Cu_2O -n/ Cu_2O -p), que são de grande importância para conversores fotovoltaicos como células solares, uma vez que estima-se um aumento em sua eficiência.

Palavras chave: semicondutor, óxido de cobre, eletrodeposição.

ABSTRACT

This work was produced thin films of semiconductor cuprous oxide (Cu_2O) by electrodeposition technique, which consists in the growth of a given material on a solid substrate through electrochemical reactions. The aim of this study is to produce and characterize semiconductor Cu_2O , and to control the type of majority carrier charge, by varying the pH of the solution (electrolyte) and the addition of dopant (chlorine). The copper oxide is naturally a p-type semiconductor, but with the addition of hydroxyl ions (pH control) or chlorine atoms, one can control the type of majority carrier as p or n, which will be developed in this work. Recent studies have demonstrated that the higher the basic character of the solution, the greater the possibility of obtaining a semiconductor Cu_2O -type p. In contrast, the smaller the basic character of the solution the greater the possibility of obtaining an n-type semiconductor. This is due to the fact that the pH of the solution can control the amount of oxygen incorporated in films of cuprous oxide during deposition eletroquímica. Além addition, a dopant was added to Cu_2O in order to obtain the n-type of material, giving continuing to study the production and characterization of copper electrodeposition in the Laboratory of Thin Films and Surfaces UFSC. It had been produced Schottky junctions (metal / semiconductor), in order to characterize the type of semiconductor through their electrical properties, ie, Schottky diode IV curves and capacitance measurements. For information about the existence of copper oxide deposited on the metallic substrate we used the X-ray diffraction and Raman spectroscopy. To verify the presence of dopant, we used the technique of energy dispersive (EDS). Another aspect of the research was to study the surface of the films by electron microscopy (FEG). From this study we intend to investigate further the properties of devices such as pn junction diodes (homojunções Cu_2O -n/ Cu_2O -p), which are of great importance for solar cells and photovoltaic converters, since it is estimated an increase in efficiency.

Keywords: semiconductor, copper oxide, electrodeposition.

1 - INTRODUÇÃO

O óxido cuproso ou óxido de cobre I (Cu_2O), é um material semicondutor do tipo p de gap direto com largura de aproximadamente 2eV. É um material não tóxico, com baixo custo de produção, alto coeficiente de absorção óptica [1] e pode ser usado como sensor de umidade, sensores de gases e em células solares fotovoltaicas. A síntese deste material é feita a partir de processos como oxidação térmica, oxidação anódica, redução química de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, sputtering, evaporação térmica, processos sol-gel e outros. A eletrodeposição é uma técnica versátil que possibilita a produção de filmes semicondutores com baixo custo. Em geral a produção de Cu_2O é feita pelo método de eletrodeposição catódica, onde é usada uma solução de sulfato de cobre e ácido láctico [4]. O pH da solução é ajustado adicionando-se de maneira controlada o hidróxido de sódio (NaOH).

Trabalhos recentes mostraram a possibilidade de controlar a concentração do portador de carga majoritário deste material através da concentração de oxigênio no processo de eletrodeposição, o que induz a formação de defeitos pontuais ou mudança da estequiometria do óxido. Estes estudos sugerem que a predominância de portadores do tipo p está associada às vacâncias do cobre e os portadores do tipo n estariam associadas às vacâncias de oxigênio [2], ambos dependentes do pH do eletrólito usado na eletrodeposição.

Além da possibilidade de controlar a concentração do portador de carga majoritário deste material através do controle do pH da solução, pode-se também adicionar dopantes ao material fazendo com que se obtenha o tipo de semicondutor desejado, dependendo do dopante. No caso do óxido de cobre, a adição de CuCl_2 ao eletrólito faz com que o material depositado se comporte como um semicondutor do tipo n [25].

Estes resultados mostram a viabilidade de se desenvolver dispositivos como diodos de junção e transistores a partir da eletrodeposição sucessiva do material em diferentes condições, possibilitando a produção de homojunções p-n [2]. A produção de homojunções p-n de Cu_2O parece vantajosa, pois reduz o custo e os procedimentos de fabricação, sendo um processo adequado a grande escala de produção, o que pode reativar os estudos deste material para o aumento da sua eficiência na produção de energia fotovoltaica [3]. A eletrodeposição produz filmes finos policristalinos com boa aderência em vários tipos de substratos, cujo tamanho de grão e orientação são

dependentes do pH [4], e, portanto, suportam os procedimentos usuais de fabricação da indústria microeletrônica.

O processo de eletrodeposição permite ainda que se introduza nos óxidos semicondutores dopantes de outros materiais [5], o que possibilita uma grande variação de suas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas. Particularmente, usando-se dopantes magnéticos pode-se obter semicondutores magnéticos diluídos (DMS) [6, 7], nos quais a densidade de estados para spin up é diferente da densidade de estados para spin down. Isto possibilita o surgimento de correntes elétricas polarizadas em spin, fenômeno que é de grande interesse para aplicações baseadas na spintrônica. Um exemplo seria o fato de que os processos de espalhamento eletrônico são também dependentes de spin o que permite controlar a corrente de injeção de portadores em transistores com a aplicação de um campo magnético.

O desenvolvimento de óxidos semicondutores por eletrodeposição é de grande interesse para o desenvolvimento de dispositivos de conversão fotovoltaica mais eficientes, a custo reduzido e para aplicações em componentes eletrônicos. A fabricação de estruturas por eletrodeposição é uma alternativa que se adapta à produção em larga escala, pode utilizar recursos de litografia usuais da indústria de dispositivos semicondutores tradicionais e diminuir os custos de produção em relação às técnicas usuais de evaporação e sputtering. Além disso, é a única técnica usada para se produzir nanofios usando-se matrizes nanoporosas de policarbonato ou de alumina obtidas por anodização de alumínio.

O grupo do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS-UFSC) têm como uma linha de pesquisa o desenvolvimento de materiais semicondutores por eletrodeposição. O grupo possui dois artigos sobre a produção e caracterização do Cu_2O tipo p tendo sido utilizado como emissor em transistores de base metálica (“Electrodeposited p-type Magnetic Metal Base Transistor” [8] e “p-type metal base transistor” [9]).

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Semicondutores

Com relação à condução elétrica dos materiais, a convenção clássica os divide em isolantes, condutores e semicondutores. Em um isolante, somente na temperatura $T = 0\text{K}$ a última banda, chamada de banda de valência, está completamente cheia. Quando a temperatura é maior que zero, os elétrons da banda de valência podem ganhar energia térmica suficiente para atingirem a banda seguinte, chamada banda de condução, que estava vazia a $T = 0\text{K}$. A passagem de elétrons para a banda de condução deixa estados na banda de valência, que se comportam como portadores de carga elétrica positiva, chamados buracos. Os elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência produzem corrente elétrica sobre a ação de um campo elétrico externo. A condutividade do material depende do número de elétrons que passa para a banda de condução e cresce à medida que aumenta a temperatura e quanto menor for a energia que separa as duas bandas (E_g). Os materiais que são isolantes a $T = 0\text{K}$ mas que têm E_g relativamente pequeno à temperatura ambiente, têm condutividade significativa e por isso são chamados semicondutores. A principal diferença entre um isolante e um semicondutor é o valor de E_g . Sabemos que em $T=0\text{K}$ os elétrons ocupam os estados de menor energia permitidos no cristal, de modo a preencher, um a um, todos os estados até um certo nível E_F , o nível de Fermi: o nível de energia acima do qual não há estados ocupados à temperatura $T = 0\text{K}$ [11].

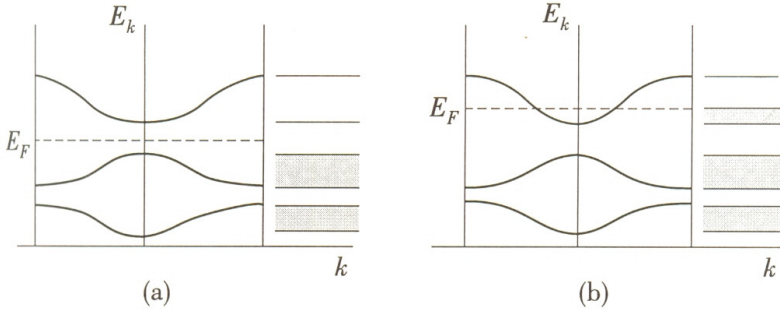


Figura 1: Ocupação de bandas em isolantes (a) e em condutores (b). As regiões hachuradas representam as faixas de energia ocupadas pelos elétrons [11].

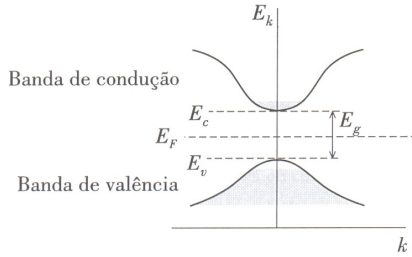


Figura 2: Bandas de valência e condução em semicondutores. As regiões hachuradas representam a ocupação dos elétrons em $T > 0$ [11].

As propriedades de condução dos semicondutores são determinadas principalmente pelo número de elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência. Então elas dependem fortemente da razão $E_g/k_B T$ e portanto do valor de E_g .

As transições eletrônicas acompanhadas da emissão ou absorção de fótons devem conservar energia e momentum [11]. Desta forma quando o topo da banda de valência tem o mesmo vetor de onda (k) que o mínimo da banda de condução o semiconductor é denominado de gap direto (figura 3a), por outro lado, quando o valor do vetor de onda não é o mesmo para as duas bandas o semiconductor é denominado de gap indireto (figura 3b).

No caso do silício, por exemplo, (como mostrado na figura 4b) não é possível ter uma transição entre o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução apenas com emissão e absorção de fótons. Para isso é possível então, ter uma transição através do gap, com a emissão ou absorção de um fóton, desde que acompanhada da emissão

ou absorção de fônon. Esta transição é chamada de processo indireto.

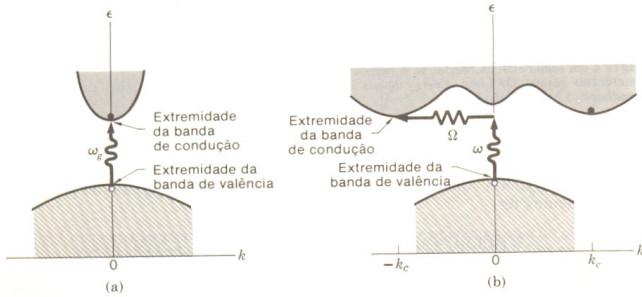


Figura 3: (a) Estrutura de bandas de energia de semicondutor de gap direto. (b) Estrutura de bandas de energia de semicondutor de gap indireto (Kittel 1978) [16].

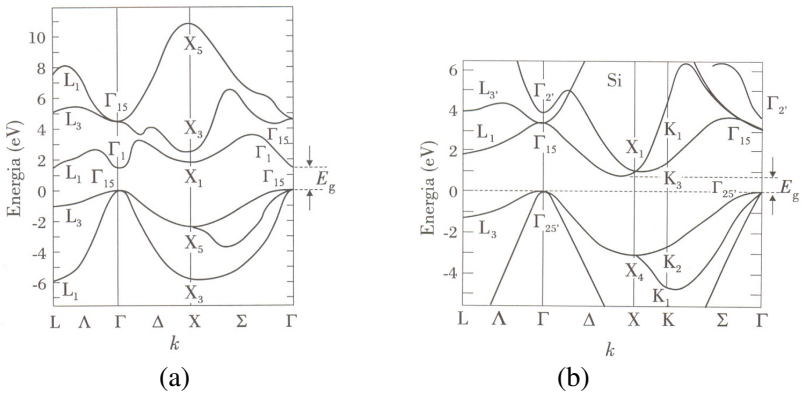


Figura 4: (a) Estrutura de bandas de energia de arseneto de gálio (GaAs). (b) Estrutura de bandas de energia do silício (Si) [11].

2.1.1 – Semicondutores Intrínsecos

Os semicondutores são caracterizados por uma banda de valência (BV) cheia e uma banda de condução (BC) vazia a $T = 0K$, separadas por um gap de energia relativamente pequeno ($E_g < 2eV$) [11]. Pelo contrário o isolante, não conduz a temperatura ambiente, pois não consegue promover elétrons da BV para a BC devido ao grande valor do gap E_g nestes materiais. Devido ao pequeno valor de E_g a temperatura ambiente, o número de elétrons na banda de condução é

apreciável, embora muito menor que o número de elétrons livres em metais. Isto resulta numa condutividade intermediária entre a dos isolantes e a dos metais. Esta é a razão do nome semiconductor.

A concentração de elétrons na banda de condução de um semiconductor puro varia exponencialmente com a temperatura. Esta é uma das razões pelas quais os semicondutores puros, também chamados de intrínsecos, são utilizados em poucos dispositivos, pois a condutividade varia muito com a temperatura.

A condutividade (figura 5) dos semicondutores pode ser drasticamente alterada com a presença de impurezas, ou seja, de átomos diferentes dos que compõem o cristal puro. Estes semicondutores com impurezas são chamados de são chamados de dopados ou extrínsecos [11], que serão comentados a seguir.

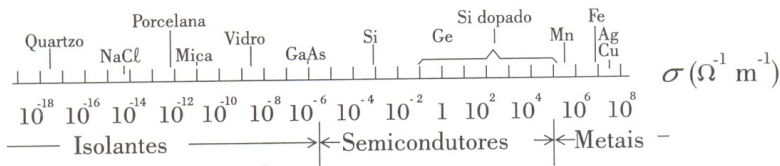


Figura 5: Condutividade de uma variedade de materiais a temperatura ambiente [11].

Existem vários processos para excitar os elétrons da banda de valência e os levar até a banda de condução. O mais familiar é através da excitação térmica, porém podemos ter também um processo dominado por absorção de fótons, onde um fóton com energia $h\nu$ é absorvido pelo semiconductor e fornece a energia necessária para um elétron subir da banda de valência para a de condução. Independente do processo empregado para a excitação eletrônica, ele ocorre por geração de pares elétron-buraco e de forma dinâmica. Ou seja, na mesma taxa em que elétrons são levados para a banda de condução e buracos são criados na banda de valência, ocorre uma recombinação destes pares. Desta maneira, podemos afirmar que o número de portadores de carga negativa (n) e número de portadores de carga positiva (p) são iguais entre si, e resultam na concentração total de portadores no semiconductor intrínseco [18].

Sabemos que em semicondutores o nível de Fermi está situado entre a banda de condução e a banda de valência, porém sua posição exata no gap depende da forma das bandas. Devido ao fato de que em $T > 0K$ o número de elétrons na banda de condução é igual ao número de

buracos na banda de valência. Por outro lado, se as bandas não forem simétricas, a energia de Fermi estará próxima, mas não exatamente no meio do gap.

$$E_f = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_v}{m_c} \quad (1)$$

E_f : Energia do nível de Fermi no semiconductor intrínseco, E_v : Energia do topo da banda de valência, E_c : Energia do mínimo da banda de condução, K_B : Constante de Boltzmann, T : Temperatura, m_v e m_c são as massas efetivas nas bandas de valência e condução respectivamente.

A equação 1 mostra claramente que somente se $T = 0K$ ou se as massas efetivas de elétrons e buracos forem iguais, o nível de Fermi do semiconductor intrínseco será exatamente no meio do gap. No caso geral, em que as massas efetivas são diferentes (bandas não simétricas), o nível de Fermi não está exatamente no meio do gap e sua posição depende da temperatura.

2.1.2 – Semicondutores Extrínsecos

Os semicondutores extrínsecos são mais empregados na fabricação de dispositivos, pois apresentam maior condutividade, tem pouca variação com a temperatura e por depender sensivelmente do tipo e da concentração de dopantes [12]. Através da dopagem é possível fazer com que o número de elétrons seja maior que o número de buracos, ou vice-versa. Os semicondutores com predominância de elétrons são chamados do **tipo n** (de negativo), enquanto que os de maior concentração de buracos são do **tipo p** (de positivo). Através da figura 6 observamos um modelo esquemático de um cristal de Si ou Ge, por exemplo, dopado com impurezas substitucionais Ga (aceitador) e As (doador). Os círculos brancos representam os átomos de Ge ou Si [11].

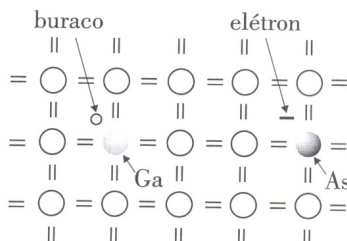


Figura 6: Esquema demonstrando os elétrons e os buracos de semicondutores (Ge ou Si, por exemplo) tipo p e tipo n respectivamente [11].

As impurezas dos elementos do grupo V da tabela periódica, como o As são doadoras, pois doam elétrons para a banda de condução. Os semicondutores com impurezas doadoras têm maior concentração de elétrons do que de buracos e por isso são chamados do tipo n. No caso de impurezas do grupo III, como o Ga, a elétrons a menos dos quatro necessários para completar a ligação covalente com os vizinhos. As impurezas do grupo III são chamadas de aceitadoras e formam semicondutores do tipo p.

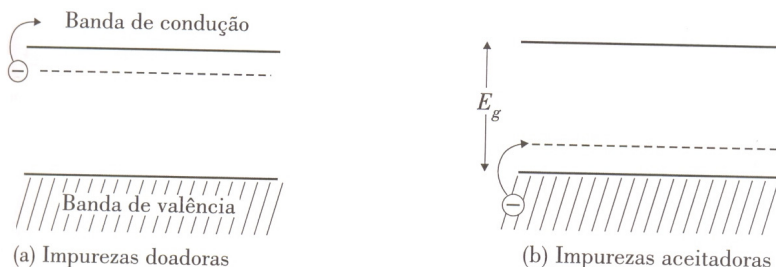


Figura 7: Representação esquemática dos níveis de impurezas do gap de semicondutores dopados [11].

No semicondutor tipo n dopado o nível de Fermi (E_F) está próximo da banda de condução e os elétrons são chamados de portadores majoritários, enquanto os buracos são os portadores minoritários. Por outro lado, nos semicondutores tipo p, os buracos são os portadores majoritários enquanto os elétrons são minoritários (figura 7) [11]. O movimento coletivo das cargas resulta em corrente elétrica, que consiste no principal mecanismo de transmissão de informações nos

dispositivos. Há dois tipos básicos de movimento coletivo: o movimento de deriva devido a aplicação de um campo elétrico e a difusão de cargas devido a um gradiente espacial na concentração de portadores.

A **corrente de condução**, ou deriva resulta do lento deslocamento médio de portadores de cargas produzido por um campo elétrico externo, juntamente ao movimento rápido e aleatório característico das partículas em agitação térmica. Esta corrente é da mesma natureza que nos metais, entretanto, nos semicondutores ela é formada tanto por elétrons quanto por buracos. Quando um campo elétrico é aplicado ao material, elétrons e buracos têm movimento de deriva em sentidos opostos. Porém, como eles têm cargas opostas, a intensidade das correntes elétricas dos dois tipos de portadores se somam. Como a condutividade resulta do movimento médio do conjunto de elétrons, é útil definir uma nova grandeza, que descreve a facilidade com a qual cada elétron se desloca no material sob a ação de um campo externo. Esta grandeza é a **mobilidade**, definida pela razão entre a velocidade de deriva e o campo elétrico.

A corrente de condução resulta do movimento de cargas produzido por um campo elétrico, ou seja, pelo gradiente de potencial elétrico. Este não é o único gradiente que produz corrente elétrica em um semicondutor. Quando portadores de carga são criados não uniformemente em um material, o gradiente espacial de concentração resultante produz movimento de portadores. Este movimento chamado de difusão ocorre no sentido da região de maior para a de menor concentração. Como os portadores têm carga elétrica, seu movimento de difusão resulta numa corrente elétrica, chamada **corrente de difusão**.

2.2 – Junções de Semicondutores

2.2.1 – Homojunções

Num mesmo material semicondutor contendo uma região tipo p e uma região tipo n, separadas por uma camada fina de transição, é formada o que chamamos de homojunção p-n. A região nas proximidades da junção onde as cargas não são compensadas, é chamada de região de carga espacial. Esta região também é chamada de transição ou de depleção. Quando dois semicondutores são colocados em contato as cargas fluem de um lado para outro até que os níveis de Fermi se igualem (figura 8b). Quando isso ocorre o sistema atinge o equilíbrio

[11].

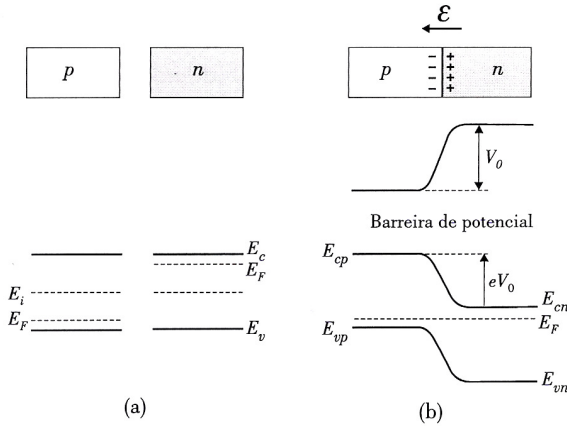


Figura 8: (a) Semicondutor p e n separados. (b) Cargas, campo elétrico, potencial e níveis de energia na região de carga espacial (depleção) da junção p-n [11].

2.2.2 – Heterojunções

Uma junção formada por dois materiais intrinsecamente diferentes é chamada de uma heterojunção. Quando os materiais nos dois lados da junção são diferentes, o diagrama de energia exibe uma descontinuidade na interface dos dois materiais, ao contrário do comportamento contínuo existente na homojunção. Porém junções entre metais e semicondutores também são heterojunções.

No caso das heterojunções, cada material é caracterizado por uma função trabalho e uma afinidade eletrônica diferente (definidas no próximo item). Quando os dois materiais são postos em contato, ocorre passagem de elétrons e buracos de um lado para outro. Como na homojunção p-n, no equilíbrio os níveis de Fermi dos dois materiais se igualam. Entretanto sendo os valores de E_g diferentes, aparecem descontinuidades com larguras ΔE_c na banda de condução e ΔE_v na banda de valência [11].

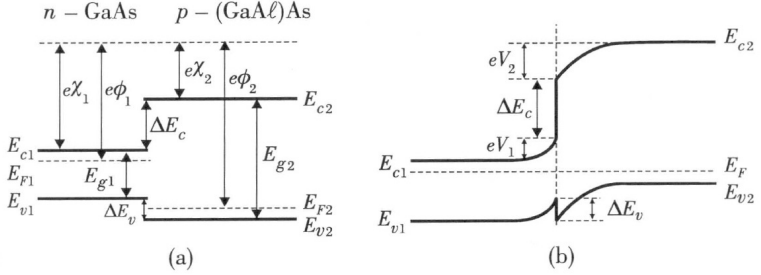


Figura 9: Diagrama de energia de uma heterojunção de n-GaAs e p-(GaAl)As: (a) Materiais separados; (b) Junção em equilíbrio [11].

2.2.3 – Junção Metal – Semicondutor

Quando um metal é colocado em contato direto com um semicondutor, ocorre uma transferência de cargas de um lado para o outro de modo a igualar os dois níveis de Fermi, semelhante ao que acontece numa junção p-n. O comportamento de um material numa heterojunção depende fortemente de sua **função trabalho Φ** , definida como a energia necessária para arrancar um elétron do interior de um material e leva-lo para longe de sua superfície. No caso de um metal, os elétrons de energia mais alta estão no nível de Fermi. Por outro lado, num semicondutor não existem elétrons no nível de Fermi, então, função trabalho não é a energia mínima necessária para arrancar elétrons do semicondutor. Como os elétrons de mais alta energia estão na banda de condução, a energia necessária para removê-los do material é chamada de **afinidade eletrônica χ** [11].

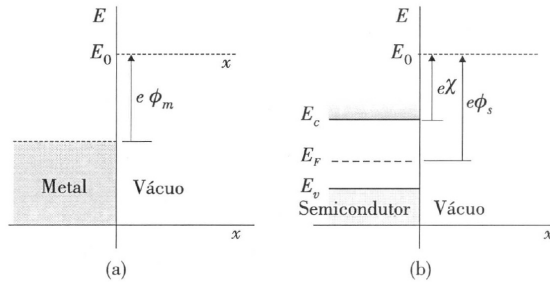


Figura 10: Ilustração identificando as funções trabalho Φ e afinidade

eletrônica χ nos diagramas de energia de um metal (a) e de um semiconductor (b) separados (Resende 2004). Sendo E_0 energia do elétron longe do material [11].

A união entre um metal e um semiconductor irá promover um equilíbrio eletrônico, devido à transferência de cargas igualando o nível de Fermi de ambos. Esta transferência promove a formação de uma região de cargas espaciais chamada de camada de depleção representada na figura 11 por l [12].

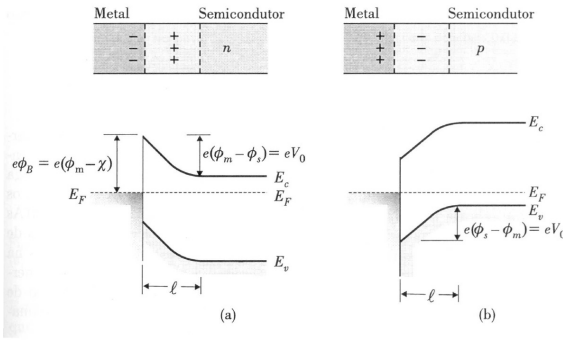


Figura 11: Diagrama de energia de junção metal-semicondutor em equilíbrio: (a) Semicondutor tipo n com $\phi_s < \phi_m$; (b) Semicondutor tipo p com $\phi_s > \phi_m$. Onde l é a largura da camada de depleção [11].

Em contatos metal/semicondutor retificadores o fluxo de elétrons depende da função trabalho (do metal - ϕ_m e do semiconductor - ϕ_s), sendo que aquele que tiver maior função trabalho recebe os elétrons. Deste modo, na junção metal/semicondutor do tipo p ocorre a passagem de elétrons do metal para o semiconductor, enquanto que na junção com o semiconductor do tipo n os elétrons fluem do semiconductor para o metal. Esta transferência que ocorre entre o metal e o semiconductor forma uma camada de cargas e uma barreira de potencial na interface, ou seja, a barreira Schottky. Onde, $e\phi_B$ é a altura de barreira que um elétron deve vencer para passar de um metal para um semiconductor [12]

Finalmente é importante ressaltar que nos casos dos contatos metal-semicondutor tipo n com $\phi_s > \phi_m$ e metal semiconductor tipo p com $\phi_s < \phi_m$, o potencial de contato é negativo e não há formação de barreira de potencial. Contatos deste tipo são chamados ôhmicos, porque sua resistência não depende do sentido da corrente [11].

2.3 – Diodos

2.3.1- Diodo de Junção

O diodo é um dispositivo eletrônico retificador de dois terminais que só deixa passar corrente elétrica em um sentido. O diodo de junção consiste apenas de uma junção p-n com dois contatos metálicos para a entrada e para a saída de corrente. Os diodos de junção têm características I-V como a mostrada na figura 12. A curva característica do diodo de junção p-n é dada pela equação 2, que é chamada de equação do diodo [11].

$$I = I_s \left(e^{\frac{eV}{K_B T}} - 1 \right) \quad (2)$$

I : Corrente na junção, I_s : Corrente de saturação reversa, V : Tensão externa, $K_B T$: Fator de Boltzmann à temperatura ambiente $T=290K$ (0,025 eV), $K_B T/e$: (à temperatura ambiente 0,026V)

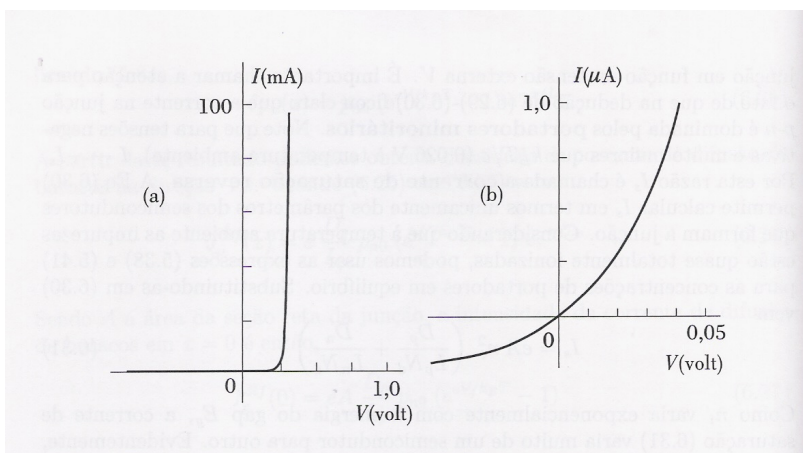


Figura 12: Característica I-V de junção p-n ideal dada pela equação do diodo com $I_s = 0,25\mu A$, valor adequado para uma junção de Ge. A curva em (b) é a mesma que em (a), feita em escala ampliada para mostrar o comportamento em torno da origem [11].

2.3.2 – Diodo de barreira Schottky

Um contato metal-semicondutor com barreira de Schottky tem característica I-V semelhante a da junção p-n sendo, portanto, também um diodo. Apesar do diodo de barreira Schottky ter característica I-V semelhante ao diodo de junção, há importantes diferenças entre os dois tipos de diodos. Elas decorrem fundamentalmente do fato de que a corrente na barreira Schottky é devida a portadores majoritários, enquanto na junção p-n é devido aos portadores minoritários. Outra diferença entre o diodo Schottky e o de junção p-n está no valor da tensão crítica da característica I-V. E ainda observa-se em diodos Schottky um tempo de resposta muito menor comparado com os diodos de junção pn por exemplo.

Os diodos Schottky não suportam correntes elevadas, pois sendo a área de contato muito pequena a densidade de corrente torna-se muito grande e danifica o contato (grande inclinação da curva I-V próximo da origem) [11].

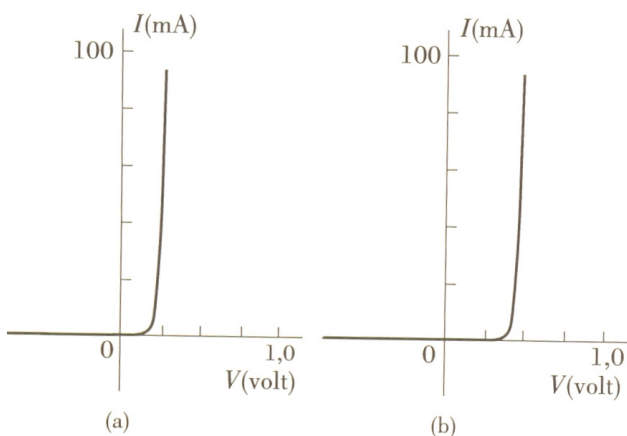


Figura 13: Comparação entre as características I-V de um diodo Schottky (a) e um diodo de junção p-n (b) de Si. Ambas as curvas foram obtidas da equação do diodo (equação 1). Sendo: (a) $I_s = 0,25\mu\text{A}$; (b) $I_s = 1\text{nA}$ [11].

2.4 – Semicondutor óxido de cobre

O óxido de cobre (I), Cu_2O , é normalmente um material semicondutor do tipo p [18]. Porém, estudos recentes revelam que é possível controlar o tipo de portador majoritário de carga, em função do pH da solução. Diante disso, acredita-se que vacâncias de cobre podem ser a causa para a condutividade do tipo p em óxido cuproso. Estudos sugerem ainda que o pH da solução possa controlar a quantidade de oxigênio incorporados em filmes de óxido cuproso durante a deposição eletroquímica. Isto significa que, reduzindo a quantidade de oxigênio incorporada, na solução de pH poderá suprimir vacâncias de cobre e preencher vacâncias de oxigênio no óxido cuproso. Se assim for, a condutividade do óxido cuproso pode mudar de tipo p para n. Poucos estudos relatam esforços experimentais em atingir os dois tipos de condução de óxido de cobre depositado eletroquimicamente variando o pH da solução, para posteriormente depositar os óxidos de cobre tipo p e tipo n em seqüência e formar uma homojunção pn.

Estudos revelam ainda que, para amostras depositadas em pH inferior a 7,5, um potencial constante de até - 0,20 V é aplicado obtendo a condução do tipo n, enquanto que para as amostras depositadas em pH acima 9,0, um potencial constante de - 0,40 V é aplicado, obtendo um semicondutor do tipo p, com a solução mantida em temperatura constante de 60°C [2]. Além disso, estudos sobre dopagem de Cu_2O para a obtenção do semicondutor tipo n é relatado em apenas um único trabalho na literatura [25] o dopante utilizado foi o cloro, que será comumente empregado no presente trabalho. Além disso, não existem estudos de metais que fazem contato de barreira Schottky com este óxido tipo n dopado até o momento.

Até agora a melhor eficiência dos dispositivos fotovoltaicos baseados em óxido de cobre é cerca de 2%. A baixa eficiência pode ser atribuída à falta de óxido cuproso do tipo n. Sem este tipo de condução (que originam homojunções pn de Cu_2O), o início dos estudos teve que depender de junções Schottky e heterojunções pn para dispositivos fotovoltaicos, que por sua vez não proporcionam alta eficiência. A melhor abordagem para melhorar a eficiência nas células de óxido

cuproso em dispositivos fotovoltaicos é atingir tanto o tipo p quanto o tipo n de óxido cuproso, assim obtendo homojunções pn de óxido de cobre [2]. Desta forma, estudos estimam que a eficiência possa alcançar cerca de 19% ou mais, através da utilização de homojunções de óxido de cobre em dispositivos fotovoltaicos [15, 17].

2.5 – Eletrodeposição

A eletrodeposição é um processo de formação de depósito a partir de uma reação eletroquímica. Juntamente com a transferência de cargas através da interface eletrodo/ eletrólito, ocorrem reações químicas cujos produtos são sólidos. Tais reações onde ocorre a formação de depósitos podem ser reações redutoras ou reações oxidantes [24].

A deposição eletroquímica ou eletrodeposição é o processo onde elétrons reduzem íons dissolvidos em um eletrólito resultando em crescimento de materiais sólidos na superfície de um substrato. Estas reações químicas de redução envolvem estímulos elétricos externos e por isso são denominadas de reações eletroquímicas [26].

Esta técnica consiste no crescimento de determinado material em substrato sólido, o eletrodo, imerso num banho contendo os íons do material a ser depositado, o eletrólito. As camadas crescem devido às reações eletroquímicas, ou seja, reações químicas motivadas pela passagem de corrente elétrica. Tais reações ocorrerão na interface do eletrodo com o eletrólito e sempre terão envolvida a transferência de cargas elétricas entre os dois meios. A movimentação das cargas pode ser no sentido de correntes catódicas, provocando a redução das espécies, ou correntes anódicas, envolvendo a oxidação das espécies [18]. A ilustração abaixo representa uma célula eletroquímica com três eletrodos e um esquema do controle do potencial e da corrente. Os três eletrodos representados são: o eletrodo de trabalho (ET), o eletrodo de referência (ER) e o contra-eletrodo (CE) [26].

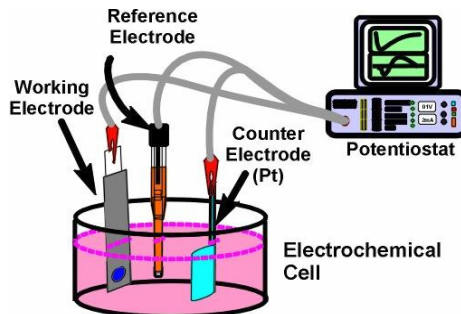


Figura 14: Esquema demonstrando o processo de eletrodeposição [43].

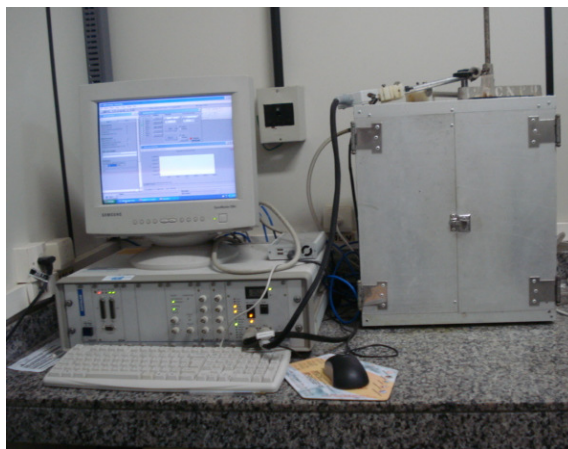


Figura 15: Foto do potenciostato utilizado na eletrodeposição, os eletrodos ficam mergulhados no eletrólito e acomodados no interior da caixa ao lado do potenciostato.

Existem duas técnicas eletroquímicas comumente utilizadas para o crescimento dos materiais. Uma delas é a deposição **potenciostática** que promove as reações de oxi-redução mantendo constante a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, enquanto se registra os valores de corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. A curva que representa o comportamento da corrente de deposição em função do tempo é denominada transiente de corrente. A outra técnica é a deposição **galvanostática** que cresce o material mantendo fixo o valor da corrente

elétrica entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, independente dos valores observados para o potencial elétrico entre os eletrodos de referência e o de trabalho [26].

2.5.1 - Mecanismos de Eletrodeposição

A eletrodeposição pode ser descrita por uma série de passos, os quais serão citados a seguir em ordem cronológica [12,18]:

1. Transporte dos íons da solução para a superfície do eletrodo
2. Transferência de elétrons na interface eletrodo-eletrólito
3. Formação de adátomos
4. Difusão dos adátomos na superfície do eletrodo
5. Aglomeração dos adátomos e formação de núcleos
6. Incorporação de adátomos no núcleo formado
7. Evolução das características morfológicas do depósito

O processo se inicia quando íons solvatados na solução chegam até a superfície do eletrodo de trabalho e recebem elétrons deste. Neste ponto temos a formação dos adátomos, ou seja, átomos com uma certa mobilidade que se encontram adsorvidos na superfície, mas que ainda não foram incorporados ao material do eletrodo sólido. A difusão dos adátomos pela superfície vai culminar num aglomerado ou núcleos de crescimento que servirão de sítios para a ancoragem dos próximos adátomos e a conseqüente formação da camada sólida (eletrodepósito). O fenômeno acima pode ser visualizado no esquema representado pela Figura 16. [32].

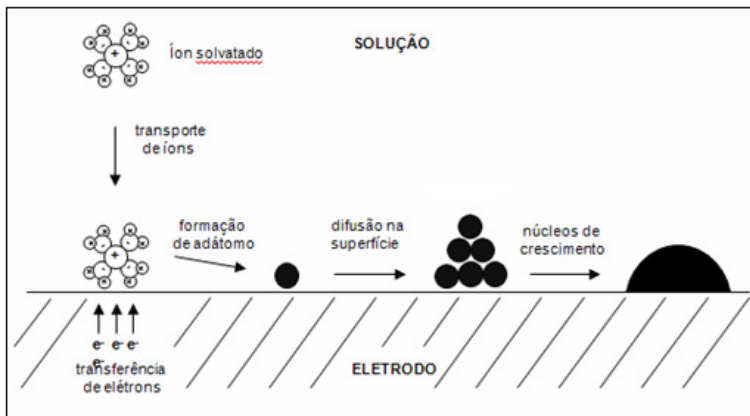


Figura 16: Esquema ilustrando o mecanismo de formação de depósitos por eletrodeposição (eletrodepósitos) em superfícies sólidas [18].

2.5.2 - Eletrodeposição Potenciostática

Neste trabalho, a técnica eletroquímica utilizada será a deposição do tipo potenciostática, que por sua vez se caracteriza por manter um potencial constante durante a realização do crescimento eletroquímico do filme. Contudo, o que irá variar é a corrente que circula entre eletrodo de trabalho e contra eletrodo.

A evolução da corrente com o tempo pode ser expressa num gráfico denominado de transiente de corrente com o intuito de se obter informações, como a taxa em que ocorrem as reações envolvidas, carga depositada e mecanismos de nucleação e crescimento. A figura 17 apresenta um transiente de corrente característico deste método onde se pode observar uma típica variação da corrente em função do tempo para o método de deposição potenciostática [18].

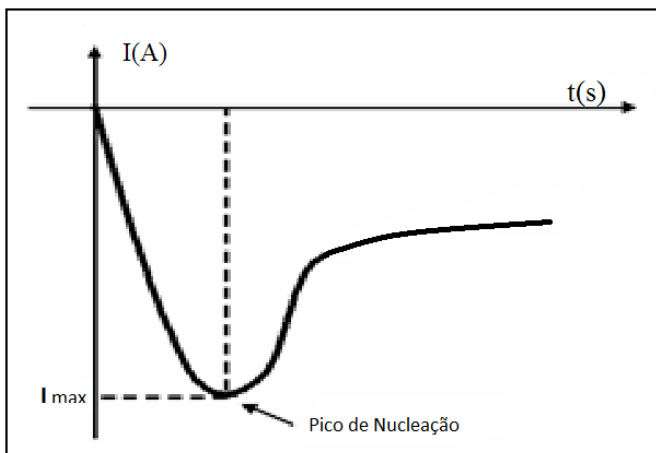


Figura 17: Gráfico da corrente em função do tempo ou transiente [18].

Para entender a curva da figura 17 é preciso dar atenção ao fato de que o potencial elétrico entre os eletrodos é mantido constante, portanto, o que faz a corrente variar com o tempo está diretamente ligado aos mecanismos de eletrodeposição. O acréscimo inicial da corrente (em módulo) se deve a formação de núcleos de crescimento que provocam um aumento da área eletroativa. Neste intervalo a corrente é associada a um processo de nucleação bidimensional limitado pela incorporação dos átomos na rede [18, 23].

Na fase de nucleação há a formação dos núcleos de crescimento, apresentando particularidades de acordo com o tipo de superfície em que o depósito irá se formar, isto é, se o substrato e o material a ser depositado são de mesma natureza, metal ou semicondutor, por exemplo. Se o material a ser depositado for semelhante àquele do substrato, não será observada a formação de núcleos de crescimento. Porém quando forem diferentes, o transiente de corrente apresenta um ponto de maior intensidade, o pico de nucleação, ilustrado na figura 17 [12, 36].

Conforme vão sendo consumidos os íons próximos à superfície, a taxa da reação e, conseqüentemente, a corrente elétrica, começa a diminuir até atingir um valor que depende do tempo na raiz quadrada, dependência descrita pela lei de Cottrell conforme expressão a seguir [18, 22]:

$$|I| = \frac{nFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (3)$$

Onde: D é o coeficiente de difusão, C^∞ concentração das espécies no interior do eletrólito para tempo muito grande, n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday e t é o tempo. Nesta etapa ocorre o recobrimento da superfície pela união dos núcleos e posteriormente o crescimento do tipo tridimensional limitado pelo transporte de íons do volume da solução que explica a diminuição lenta da corrente para maiores tempos [18, 41].

Outro dado importante retirado da análise do transiente de corrente é a carga eletrodepositada. Calculando a integral da curva $I \times t$ do transiente é obtido o valor da área sob o gráfico que será igual a carga reduzida durante a deposição. Isto só será possível se a eficiência do experimento for de 100%, isto é, se toda a carga eletrodepositada for resultante do processo de redução dos íons. No entanto, eficiências de 100% ocorrem somente quando toda a corrente envolvida na reação eletroquímica é devida a reações de interesse e não outras paralelas como a evolução de hidrogênio [42].

Com a carga depositada determinada, é possível fazer uma estimativa da espessura (h) do filme. Através de relações entre a carga total (Q), densidade do material depositado (ρ), volume do depósito e número de elétrons envolvidos na reação, chega-se a uma expressão do tipo:

$$h = \frac{M.Q}{n.e.\rho.A.N_A} \quad (4)$$

Onde: M é a massa molecular do material; N_A é o número de Avogadro; A é a área do depósito; $n.e$ é o número de elétrons envolvidos na reação, multiplicado pela carga elementar do elétron [18].

2.5.3 – Voltametria

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica alternativa para acompanhar as possíveis reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo de trabalho, e localizar os potenciais elétricos onde elas ocorrem. A técnica envolve o monitoramento da corrente elétrica que flui na célula mediante varredura no potencial elétrico. Este recurso é bastante utilizado para o caso de deposições potenciostáticas, onde se pode encontrar o potencial elétrico ideal para realizar as deposições [27]. Geralmente a voltametria é empregada antes da deposição, tanto para confirmar dados obtidos a partir da literatura, quanto para obter novas possíveis informações acerca das reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo de trabalho.

Além de extrair informações do processo eletroquímico, esta técnica, consiste em uma varredura do potencial aplicada no eletrodo de trabalho, enquanto é medida a corrente elétrica no contra eletrodo [18]. Obtendo-se o gráfico desta varredura temos um voltamograma que está exemplificado na figura 18:

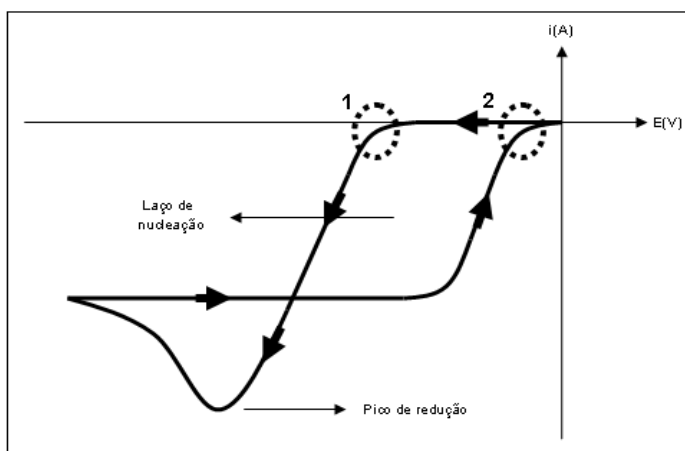


Figura 18: Voltamograma cíclico com a indicação da presença de laço de nucleação, pico de redução e as regiões 1 e 2 que indicam os disparos da corrente para um eletrodo de trabalho diferente e igual, respectivamente, aos íons a serem reduzidos [18].

Uma curva como esta da figura acima é chamada voltametria, na qual a varredura de potencial ocorre em intervalo previamente estabelecido. Com este tipo de medida pode-se chegar aos valores de potencial, ou de corrente para os quais as reações iniciam-se. Além de informações sobre a cinética de transferências de elétrons na interface eletrodo-eletrólito [18, 22].

Alguns voltamogramas podem apresentar um laço de nucleação. Isto ocorre sempre que o material a ser depositado for diferente daquele do substrato. O laço aparece quando a corrente elétrica dispara em um valor mais alto de potencial, em módulo, (região 1 da figura 18) do que aquele esperado para eletrodos de trabalho de mesma natureza do íon a ser reduzido (região 2). Este fato se deve a um acréscimo de energia necessário para formar os núcleos na superfície de natureza diferente da espécie a ser depositada. Caso sejam de mesma natureza, não se deve esperar um laço de nucleação e a corrente de disparo está localizada bem próxima à região 2 da figura 18 [18].

3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 – Eletrodeposição de Óxido de cobre

Estudos anteriores mostram que é possível produzir óxido de cobre tipo p e tipo n, a fim de obter futuramente homojunções p-n deste material. O processo de produção de filmes de óxido de cobre do tipo p já é de conhecimento do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (UFSC). A produção de óxido de cobre tipo-n será iniciada neste trabalho. A reação eletroquímica envolvida na deposição de Cu_2O é a reação de Cu^{2+} representada pela reação abaixo:



A redução do Cu^{2+} também forma depósitos de cobre através da reação $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^0$. O que vai definir a preferência entre o cobre e o óxido cuproso é a acidez do ambiente dos íons de cobre e o potencial de deposição, onde a deposição de Cu_2O do tipo p é normalmente favorecida em ambiente básico, por outro lado a deposição do tipo n é favorecida em ambientes com valores menores de pH.

O eletrólito comumente empregado para crescer camadas de Cu_2O utiliza o sal CuSO_4 (sulfato de cobre), que é uma fonte de íons Cu^{2+} , ácido lático ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) e NaOH (para controlar o pH da solução). O ácido lático serve como complexante na solução, de modo a minimizar os efeitos de precipitação no eletrólito. [26].

Para obter os potenciais de eletrodeposição adequados para os óxidos de cobre do tipo p e n, além de um estudo da literatura, é necessário que se façam voltametrias cíclicas. Através desta varredura de potencial podemos conhecer melhor como a solução (eletrólito) se comporta em diferentes potenciais. Antes de fazer o voltamograma e a deposição as amostras são limpas e preparadas adequadamente para o processo como descrito adiante.

3.1.1- Eletrólito

Como já foi apresentado, a célula eletroquímica é formada por três eletrodos e um eletrólito. O eletrólito nada mais é que a solução em que são mergulhados os eletrodos para a eletrodeposição, neste caso o eletrólito utilizado é a solução de 0,4 molar de sulfato de cobre (CuSO_4), adicionados a 3 molar de ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) e ainda 5 molar de hidróxido de sódio (NaOH), que é acrescentado aos poucos a solução até que se obtenha o pH desejado. Quanto maior a quantidade de NaOH adicionada a solução mais básico é o caráter da mesma, fazendo com que após a deposição eletroquímica seja obtido um filme de óxido de cobre do tipo p. Em contrapartida, quanto menor for a adição de NaOH menos básico, ou seja, mais ácido é o caráter da solução, acarretando em filmes de óxido de cobre do tipo n.

Desta forma, como o óxido de cobre do tipo n está sendo estudado com maior cuidado neste trabalho, o eletrólito foi modificado para que se obtivesse uma dopagem deste material, com a finalidade de fornecer maior condutividade ao mesmo. Para isso a solução foi modificada, acrescentando-se a ela uma quantidade de cloreto de cobre (CuCl_2), que funciona como fonte de íons negativos, aumentando a concentração de portadores de cargas (neste caso elétrons) tornando o óxido de cobre um semicondutor dopado do tipo n. Os outros compostos da solução permanecem os mesmos, e a adição de NaOH é controlada de forma a obter valores de pH igual a 7,5 para o óxido do tipo n, (tanto o dopado como o sem dopante) e maiores que 10 para o óxido de cobre do tipo p, como já foi descrito em vários trabalhos anteriores.

O primeiro eletrólito descrito acima, já é empregado na deposição de filmes finos de óxido de cobre do tipo p, em outros estudos, tanto no LFFS [26, 18, 27], quanto na literatura [2, 17, 28, 29]. Por outro lado, o segundo eletrólito citado, ainda não havia sido estudado pelo nosso grupo de pesquisa, mas na literatura foi relatado um estudo recente (em 2009) com a dopagem utilizando o cloreto de cobre (CuCl_2) [25], porém a solução que foi empregada nesta pesquisa difere em partes da utilizada na literatura. Além disso, é importante ressaltar que a formação de filmes de óxido de cobre eletrodepositados dependem fortemente do pH da solução e ainda existem evidências que por ser um semicondutor a temperatura de deposição também é de grande relevância neste estudo.

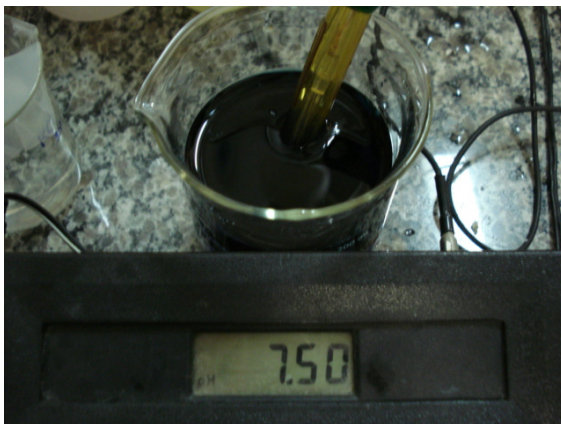


Figura 19: Foto do eletrólito (solução) durante uma medida do pH da solução. Neste caso o pH é 7,5.

3.1.2- Eletrodo de Trabalho

Após a preparação da solução é realizada uma medição do pH e da temperatura. Depois deste controle, as amostras são preparadas para serem depositadas. O substrato utilizado para a deposição de óxido de cobre foi o ouro, evaporado em substrato de silício monocristalino com orientação (100). Os filmes de ouro foram evaporados sobre substrato de silício tipo n que é previamente limpo com 5% de solução aquosa de ácido fluorídrico (HF). Esta limpeza se faz necessária devido ao crescimento de uma camada nativa de óxido de silício no substrato. Esta camada é isolante e se não for removida não é possível depositar (crescer filmes) em sua superfície.

Após a limpeza é realizada a evaporação do ouro, em uma evaporadora de canhão de elétrons, com pressão inicial de aproximadamente 5×10^{-8} torr (vácuo), corrente de 50 mA e taxa de 0,5 Å/s, obtendo filmes de ouro com aproximadamente 50nm de espessura.

A figura 20 mostra uma foto da evaporadora de canhão de elétrons utilizada para evaporar o ouro sobre o silício e ainda ao lado estão algumas amostras de silício já cobertas de ouro e prontas para serem preparadas adequadamente para a eletrodeposição.

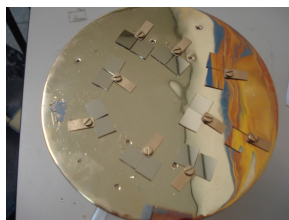


Figura 20: Foto da evaporadora utilizada para obter os filmes de ouro sobre silício que servirão de substrato para a deposição do óxido de cobre, ao lado substratos de ouro evaporados sobre silício.

Então, com o ouro já aderido ao substrato de silício, ele é “colado” em uma barra de aço-inox utilizando uma liga de gálio-indio (GaIn), com 75% de gálio e 25% de índio, esta liga faz com que o contato entre a amostra de silício e o aço-inox se torne ôhmico. Posteriormente é feita uma delimitação da área (em $0,502 \text{ cm}^2$) a ser deposição através de uma máscara circular feita com fita adesiva dupla face, como está ilustrado na figura 21. Assim, o eletrodo de trabalho estará pronto para ser mergulhado no eletrólito (solução) para o início da deposição.

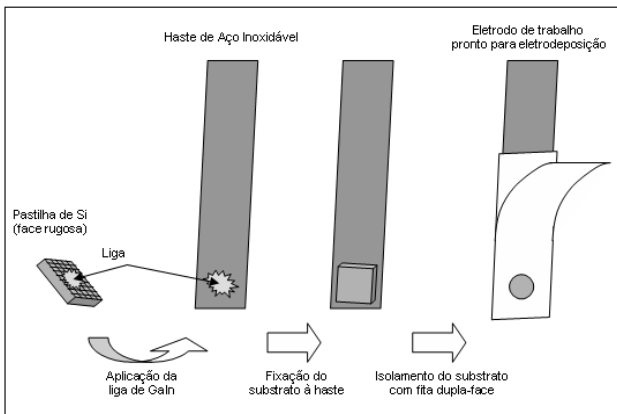


Figura 21: Procedimento de montagem do eletrodo de trabalho para a etapa de eletrodeposição [18].

3.2 – Técnicas de Caracterização

3.2.1 – Difração de Raios X

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria ordenada. Uma condição primeira para a observação da difração é que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado, ou seja, da ordem de angstroms.

A interferência construtiva dos raios X espalhados caracteriza a difração, sendo que, para um cristal, a sequência ordenada e periódica dos átomos pode ser visualizada como um conjunto de planos cristalográficos e indexados através dos índices de Miller.

A condição de difração fica estabelecida pela Lei de Bragg na equação 6, onde λ é o comprimento de onda da radiação, d é o espaçamento interplanar, θ é o ângulo de incidência da radiação e n um número inteiro.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (6)$$

A análise de um espectro de difração permite obter informações sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetrias e distâncias atômicas. O difratograma de um cristal, que compreende as posições e intensidades dos picos de difração, é uma característica fundamental da substância, servindo para identificá-la rapidamente e para a elucidação de sua estrutura. A análise dos máximos de difração leva também a determinação do parâmetro de rede, orientação cristalográfica e o tipo das células unitárias da rede [27].

Após a interação com a matéria, somente os raios X que tiverem sido espalhados em determinado ângulo terão uma interferência construtiva, ou seja, a difração. A figura 22 representa um esquema de interação da radiação com a matéria ordenada [18].

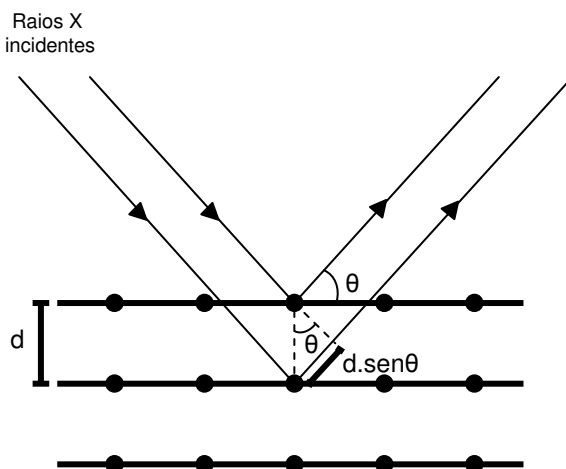


Figura 22: Esquema da difração de raios X em uma rede cristalina [18].

3.2.2 – Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite a análise das energias vibracionais das moléculas que compõem o material através do efeito Raman, observado no espalhamento inelástico de fótons. Esta análise fornece informações que podem estar associadas às diferentes fases do

material.

O efeito Raman origina-se da interação de uma radiação eletromagnética, mais precisamente do campo elétrico desta radiação, com um sistema polarizado, neste caso, uma molécula. O que acontece é que o campo elétrico da radiação incidente induz uma polarização oscilante, além daquela estática já existente, na molécula. E devido a esta oscilação, a molécula passará a irradiar [21].

A espectroscopia Raman se fez necessária neste caso, para identificar os modos vibracionais do óxido de cobre. Deste modo, um feixe de laser (de argônio) com comprimento de onda de 514,5nm incide em pontos da superfície da amostra, sendo detectada a energia do feixe refletido em todas as direções. A grande maioria da radiação é espalhada elasticamente, e corresponde a Banda Rayleigh no espectro. Uma pequena parte dos fótons é absorvida pelos modos de vibração dos compostos e retorna com energia menor que a inicial, se localizando na banda de Stokes do espectro. A energia desta banda é característica do modo de vibração associado, e pode ser utilizada para definir a presença de fases e de compostos no material da amostra [26].

Um esquema do equipamento utilizado para esta análise é apresentado na figura 23. Basicamente, uma fonte de radiação eletromagnética emite um laser de comprimento de onda igual a 514,5 nm na amostra alvo que provoca um espalhamento com frequência característica. Esta radiação espalhada será identificada pelo espectrômetro e contada por uma CCD. Assim, o gráfico da análise será do tipo Contagens (em unidades arbitrárias) vs. Frequência (cm^{-1}) [18].

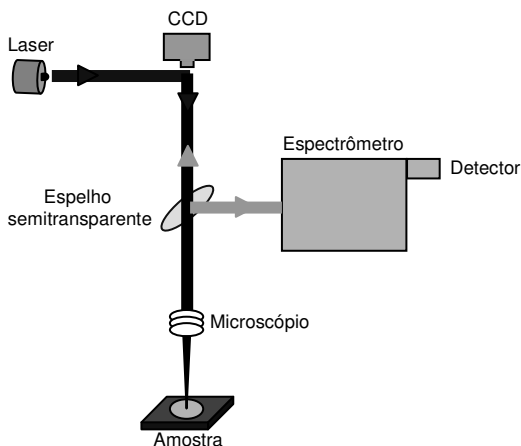


Figura 23: Esquema do funcionamento da microscopia Raman [18].

3.2.3 – Caracterização elétrica

Foram medidas curvas IxV para constatar o aparecimento de junção Schottky e através disto poder realizar medidas de capacitância, em diodos Schottky, a fim de comprovar se o semiconductor estudado é do tipo p ou n. Além disso será realizada uma medida IxV com contatos ôhmicos e através destes estimar a resistividade em filmes de pH 7,5 dopados, que são os filmes que interessam neste trabalho, pois podem originar a semicondutores do tipo n.

Curva ixV

A caracterização elétrica é de fundamental importância neste trabalho, pois é através dela que será possível obter informações sobre a interface e assim constatar se a junção entre o metal e o semiconductor é uma junção Schottky ou se nos fornece um contato ôhmico, ou seja, corrente em função da voltagem aplicada é uma medida que pode determinar se um dispositivo possui ou não um comportamento retificador [12].

Curva de capacitância em diodos

Apesar de o diodo ser um dispositivo com aplicação diferente do capacitor, ambos possuem a capacitância como característica em comum. Observa-se no diodo Schottky a existência de uma capacitância durante a aplicação de uma voltagem a.c. superposta a polarização d.c. que está associada com a região de depleção [12, 19].

O diodo Schottky é um dispositivo que se assemelha a um capacitor de placas paralelas quando observado o comportamento das cargas. De maneira análoga ao capacitor, considera-se que a região de depleção apresente-se como o dielétrico entre as placas do capacitor, porém, com largura dependendo da polarização (reversa ou direta) [12, 20].

A curva de capacitância é um método de calcular a altura da barreira e também pode ser utilizada para caracterizar o tipo de semiconductor através de sua inclinação. Em um contato metal/semiconductor ideal a barreira de potencial irá depender de fatores

como a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semiconductor. Um contato metal/semiconductor é dito ideal quando não existem estados de superfície no semiconductor. Os estados de superfície são níveis de energia resultantes de ligações covalentes incompletas na superfície do semiconductor [12, 38]

Na literatura [2] as curvas de capacitância vêm sendo usadas para identificar o tipo do semiconductor (p ou n) e é através da inclinação da curva de capacitância $C \times V$ que se obtêm esta análise. Na figura 24 são observados os gráficos em que esta análise foi empregada na literatura e também as equações para o tipo n e p respectivamente.

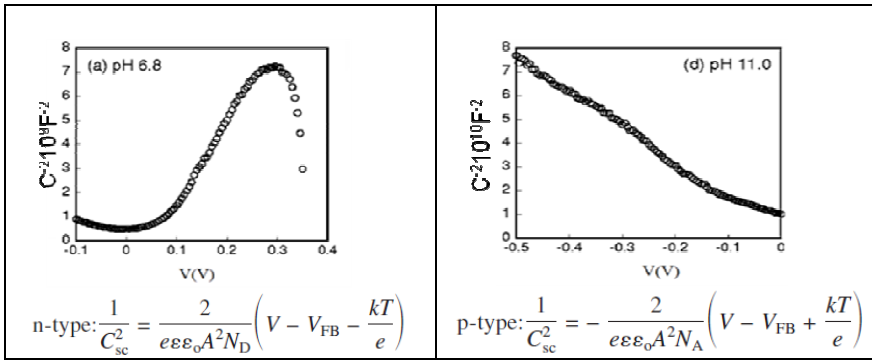


Figura 24: Representa as curvas de capacitância, bem como as equações destas curvas, para dois semicondutores diferentes, um p e o outro n [2].

ϵ : Constante dielétrica, ϵ_0 : Permissividade, A : Área do eletrodo de trabalho, V : potencial aplicado, V_{FB} : Potencial fatband (de largura de banda), e : carga elétrica, N_D : Concentração de doadores, N_A : Concentração de aceitadores.

3.2.4 – Microscopia Eletrônica de varredura (MEV-FEG)

A caracterização da superfície dos filmes produzidos foram realizados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC com o uso de um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (SEM-FEG) JEOL JSM-6701F.

Quando um feixe de elétrons incide sobre um material, a análise dos elétrons espalhados permite observar detalhes muito menores do que se consegue com a luz visível num microscópio óptico. Este é o princípio básico do microscópio eletrônico. Como o microscópio

eletrônico a onda utilizada é de um feixe de elétrons (onda de matéria) é possível observar detalhes com dimensões de alguns angstroms. Neste caso a imagem do objeto é formada por lentes magnéticas (campos magnéticos produzidos por bobinas em formatos adequados) e convertida em sinais elétricos por meio de detectores, de modo a ser observada na tela de um computador [11].

Dos fenômenos que ocorrem da interação do feixe de elétrons com a amostra, dois são de especial importância para a formação da imagem: a) o espalhamento elástico, que resulta nos elétrons retro espalhados (backscattering) e b) o espalhamento inelástico onde há a transferência de energia para os elétrons ligados na amostra a ponto de ejetá-los (elétrons secundários). Esses elétrons provem de regiões superficiais da amostra. Tipicamente a região de escape tem profundidade inferior a $1\mu\text{m}$. Os elétrons refletidos pela amostra, portanto são coletados por um detector e o sinal correspondente depois de ampliado é apresentado numa tela, formando assim a imagem. Um dos efeitos resultantes da retirada de um elétron de uma camada atômica é a fluorescência que é a característica de cada elemento. Portanto, se tivermos um detector de raios- X acoplado ao microscópio podemos identificar os elementos da amostra. Esta análise chama-se EDS que será

na
seção



discutida
próxima
[40].

Figura 25: Foto do microscópio eletrônico de varredura (FEG) utilizado na caracterização dos filmes [39].

3.2.5 – EDS

O EDS (energy dispersive x-ray spectroscopy, EDX ou Espectroscopia por Dispersão de Energia, EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos constituintes são excitados mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raio-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV ou FEG mede a energia associada a essa radiação. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local. Assim, com o EDS é possível associar as observações topológicas do MEV a análise composicional em diferentes pontos na superfície da amostra [35].

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Eletrodeposição de Cu_2O

Nesta seção de resultados, serão discutidas as diferenças encontradas entre filmes depositados com pH 7,5 (dopado e não dopado) e filmes de pH 12,5 este último não foi dopado neste estudo, pois o crescimento do Cu_2O tipo p é favorecido em solução de pH básico [26] não necessitando de dopante para se obter um óxido de cobre do tipo p. Todas as deposições e medidas dos voltamogramas e transientes de corrente foram feitas em um potenciostato (Autolab).

Primeiramente serão apresentados os voltamogramas para eletrólito com com pH 7,5 não dopado e dopado, analisando as correntes e contrastando seus valores observados no gráfico, a fim de perceber, por exemplo, que a dopagem eleva as correntes, facilitando o crescimento dos filmes. Posteriormente os transientes de corrente serão comentados, onde será observado através dos gráficos algumas curvas típicas com as correntes variando no tempo. E por fim, três curvas de transientes de corrente foram escolhidas para serem caracterizadas mais detalhadamente e assim poder retirar informações a cerca das diferenças entre os pH 12,5 e 7,5 (dopado e sem dopagem). Tais informações serão descritas a seguir.

A técnica de eletrodeposição permitiu obter filmes finos de semicondutor de óxido de cobre, como foi proposto neste trabalho. Os filmes foram depositados com dois valores de pH, 7,5 e 12,5. As propriedades elétricas e estruturais dos filmes depositados em pH 12,5 foram comparados com os resultados dos filmes produzidos em pH 7,5 com o eletrólito dopado e não dopado a fim de obter filmes do tipo n que é o objetivo deste estudo. Além disso, serão analisados os resultados de filmes de Cu_2O com pH 7,5 com uma pequena quantidade de CuCl_2 (0,01M), que por sua vez, dopa o óxido estudado. Serão analisados os voltamogramas e posteriormente os transientes de corrente.

Voltamogramas

Nesta sessão serão apresentados os voltamogramas para os filmes

de óxido de cobre com pH 7,5 sem e com a dopagem de cloro. Como foi visto anteriormente o voltamograma serve para acompanhar as possíveis reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo de trabalho e localizar os potenciais elétricos onde elas ocorrem. Os voltamogramas foram feitos antes da deposição, para obter um acompanhamento da evolução do potencial no substrato.

Nas figuras 26 e 27 são mostrados os voltamogramas sobre o substrato coberto com ouro, com soluções de pH 7,5 com e sem a dopagem de cloro. Estes dois voltamogramas revelam o potencial de deposição adequado para obter filmes de óxido de cobre com pH igual a 7,5 e ainda mostra que a dopagem eleva o valor da corrente de deposição, melhorando a eficiência da deposição, permitindo que o filme alcance espessuras consideráveis mais rapidamente.

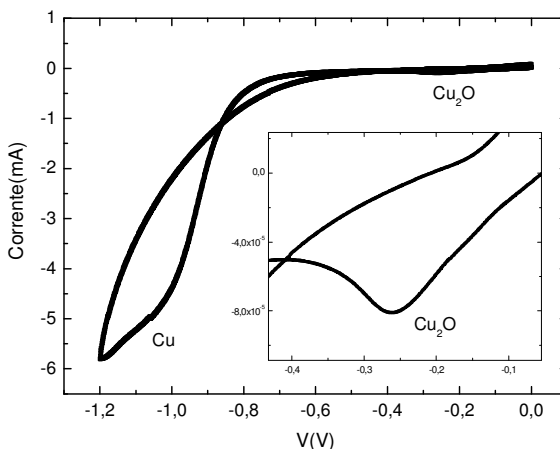


Figura 26: Voltamograma com velocidade de varredura de 10mV/s e solução de pH 7,5 não dopada. O gráfico menor representa a região ampliada entre os potenciais de -0,4V até -0,1V, ou seja, o pico de redução onde correm os depósitos de Cu₂O desejados.

A figura 26 acima mostra o pico de redução de óxido de cobre e óxido de cobre para o pH 7,5 sem dopagem. Normalmente os picos de redução do óxido de cobre revelam correntes muito mais baixas do que as encontradas nos picos de redução do cobre. Isso já é um indicativo de que os depósitos obtidos através dos potenciais fixados nas regiões dos

pontos que apresentam menor corrente sejam depósitos de materiais não condutores, ao contrário do cobre que necessitam de um potencial mais elevado para que ocorra a sua reação de redução. Assim, nestes potenciais de menor corrente, encontram-se depósitos de semicondutores.

Agora será apresentado abaixo o voltamograma de óxido de cobre com 0,01 molar de cloreto de cobre (CuCl_2) e pH 7,5 a temperatura de 60°C. A temperatura utilizada foi retirada de várias referências, pois trabalhar em temperaturas mais elevadas favorece o crescimento mais acelerado dos filmes. A dopagem estabilizou a corrente de deposição em um valor mais alto do que a corrente obtida em filmes sem a dopagem, isso faz com que o tempo de deposição possa ser reduzido, contribuindo com o crescimento dos filmes de maneira mais rápida. Além disso, a dopagem trás o benefício de obter filmes menos resistivos deixando maior possibilidade de aplicação em dispositivos eletrônicos.

Os voltamogramas revelam um aumento na corrente na região onde ocorre a deposição de óxido de cobre esta região vai de -0,2V até aproximadamente -0,3V. Potenciais maiores em módulo que -0,3V favorecem depósitos metálicos de cobre.

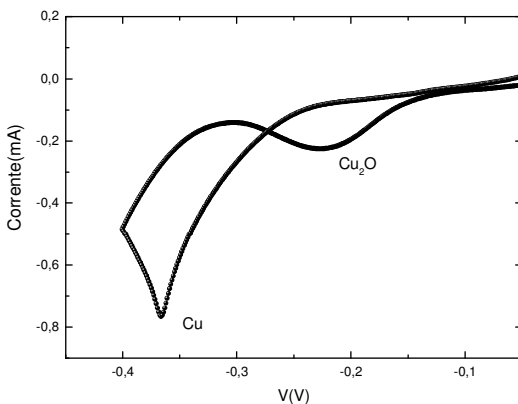


Figura 27: Voltamograma com velocidade de varredura de 10mV/s para o substrato de ouro e solução de pH 7,5 com a adição de cloro.

A figura 28 representa os dois voltamogramas apresentados acima nas figuras 25 e 26, porém eles estão ampliados na região onde

ocorre o processo de crescimento dos filmes de Cu_2O , ou seja, o pico de redução do Cu_2O . Este pico é observado a partir de potenciais da ordem de $-0,2\text{V}$. Este foi o potencial escolhido para a realização da deposição potencioestática. Além do voltamograma, um estudo a partir de dados encontrados na literatura foi feito para que se obtivesse o valor deste potencial [2]. Testes com potencial $-0,3\text{V}$ foram realizados e através deles observou-se a presença de Cu metálico para este potencial.

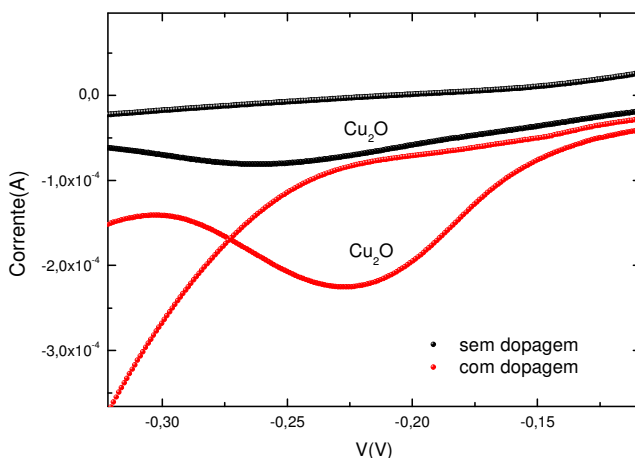


Figura 28: Voltamogramas com velocidade de varredura de 10mV/s para o substrato de ouro e solução de $\text{pH } 7,5$ com adição de cloro ampliado em vermelho, e em preto esta a curva sem o dopante.

Transientes de corrente

Nesta sessão de resultados serão apresentados os transientes de corrente obtidos no processo eletroquímico para o crescimento dos filmes finos de óxido de cobre.

A figura 29 está representado um gráfico onde foram escolhidos para análise três curvas de transientes de corrente típicos para filmes com solução de $\text{pH } 12,5$ e $\text{pH } 7,5$ com e sem dopagem. O filme com solução de $\text{pH } 12,5$ (azul) sem dopante foi produzido com potencial de deposição fixado (através do método de deposição potencioestática) em $-0,5\text{V}$, pois como já foi mencionado, para pH acima de 9 o potencial é

de $-0,4V$ a $-0,5V$ aproximadamente, isso já é observado em varias referencias, bem como no LFFS que já domina a técnica de deposição de Cu_2O para pH maiores que 9, onde a condutividade do tipo p é predominante.

Na mesma figura observam-se ainda transientes de corrente para filmes produzidos com solução de pH 7,5 com dopagem (curva preta) e sem dopagem (curva vermelha), depositados com potencial fixado em $-0,2V$ que também foram depositados através do método de deposição potenciostática, todos a $60^\circ C$ e com 500nm de espessura aproximadamente.

Podem ser observados no gráfico da figura 29 também a evolução da corrente, para os filmes com solução de pH 7,5 dopados e não dopados. A curva vermelha que representa um filme sem dopagem apresenta corrente de deposição menor ($-15\mu A$ aproximadamente) em módulo do que os filmes com dopagem ($-25\mu A$ aproximadamente). O filme com solução de pH 12,5 apresenta uma corrente muito maior (da ordem de $-600\mu A$) necessitando de um tempo muito menor para o filme atingir a espessura final.

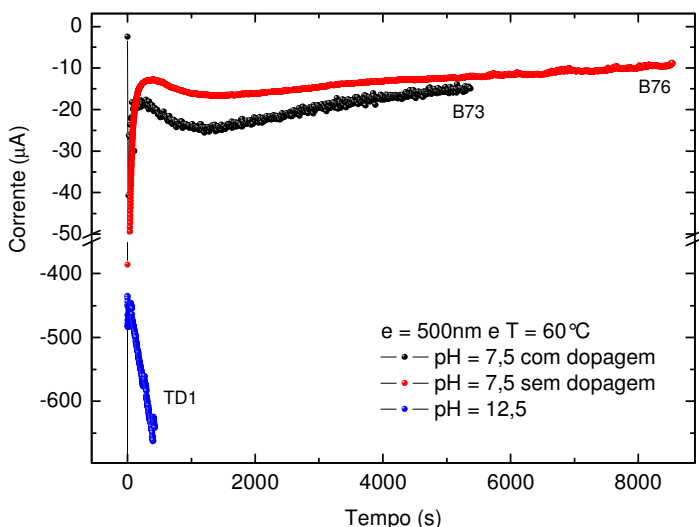
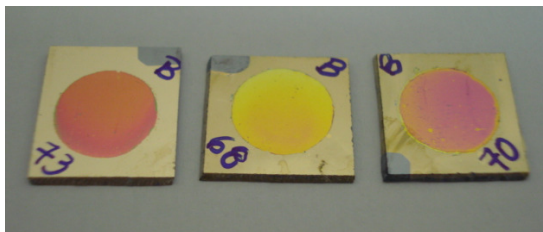


Figura 29: Transientes de corrente para soluções de pH 12,5 e 7,5 com e sem dopagem.

a)



b)

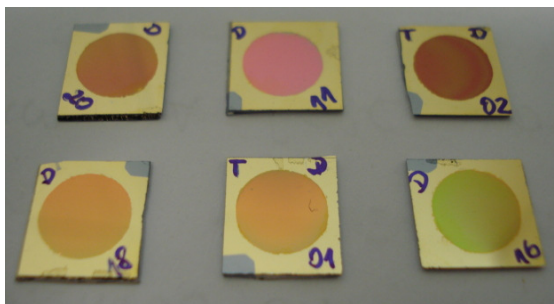


Figura 30: Fotos de alguns filmes de óxido de cobre sobre substrato de ouro, as cores representam diferentes espessuras. a) filmes com solução de pH 7,5 dopados b) com solução de pH 12,5.

4.2 – Difração de Raios X

A técnica de difração de raios-X foi empregada neste trabalho com o propósito de observar a presença do óxido de cobre e observar seus diferentes arranjos atômicos.

Através das análises de difração de raios-X foi possível confirmar a presença de Cu_2O em amostras de filmes depositadas em temperatura de 60°C , com pH 12,5 e também com pH 7,5 sem a dopagem e com a dopagem de CuCl_2 . Com esta técnica, foram obtidas as orientações cristalográficas.

Não foram observados os picos do substrato de silício, uma vez que as medidas foram realizadas com ângulo de incidência fixo em 0.5° , e somente a posição do detector é variada, fornecendo uma melhora significativa no espectro.

Os gráficos da figura 31 representam os difratogramas dos

filmes de óxido de cobre, bem como seus picos identificados através do banco de dados da Capes e também de algumas referências [30, 31, 32, 33, 34]. Os difratogramas apresentam vários picos para o Cu_2O , indicando que os filmes depositados formam um óxido policristalino.

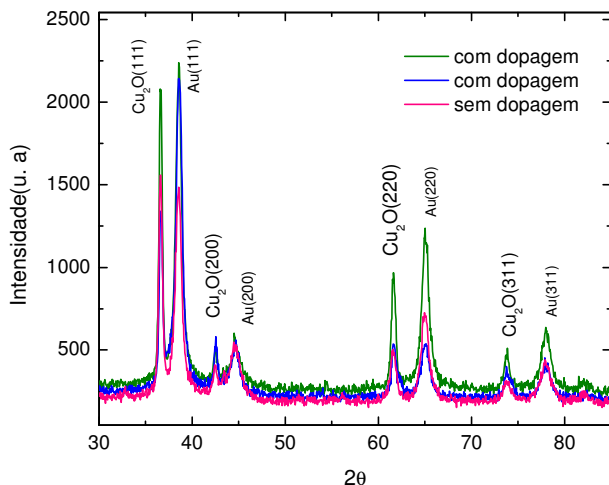


Figura 31: Raios-X amostras de Cu_2O com pH 7,5 com e sem dopagem. Não foi apresentada nenhuma diferença no difratograma entre os óxidos dopados e não dopados.

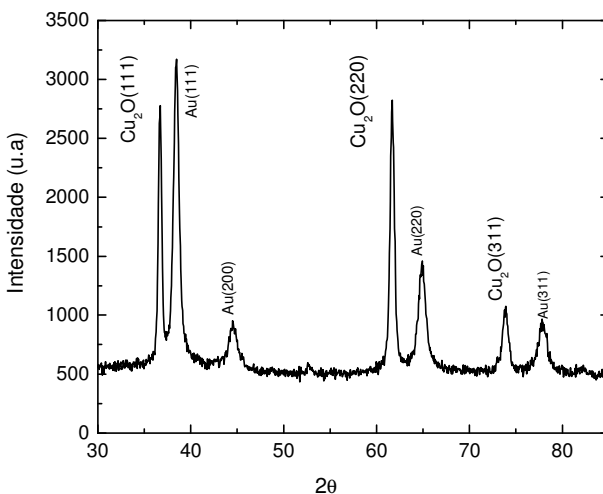


Figura 32: Raios-X de amostras de Cu_2O com pH 12,5 não dopadas.

4.3 – Espectroscopia Raman

Nesta sessão de resultados serão observados os espectros Raman de filmes de óxido de cobre para algumas amostras que serão descritas a seguir, com a finalidade de obter informações sobre a fase do óxido que é predominante nos filmes, pois a espectroscopia Raman fornece informações que podem estar associadas às diferentes fases do material.

Através deste método constatou-se que houve uma predominância da fase Cu_2O , representada pelo pico mais intenso em aproximadamente 218 cm^{-1} . O pico do silício aparece em 520 cm^{-1} . Além disso, a fase Cu_2O aparece também com muita intensidade nos picos 624 cm^{-1} e 632 cm^{-1} aproximadamente e com o sinal alargado observado nos espectros. O pico localizado em 418 cm^{-1} não foi encontrado sua descrição na literatura, ele pode ser atribuído a segunda ordem do CuO , devido ao controle do equipamento. A fase CuO é identificada pelos picos em 293 cm^{-1} , 300 cm^{-1} e 340 cm^{-1} com menor intensidade nos espectros e em algumas medidas ela não é observada. Dependendo da região em que é feita a medida, pode haver algumas diferenças nos espectros. O pico em 624 cm^{-1} pode também estar

relacionado a presença da fase CuO [18].

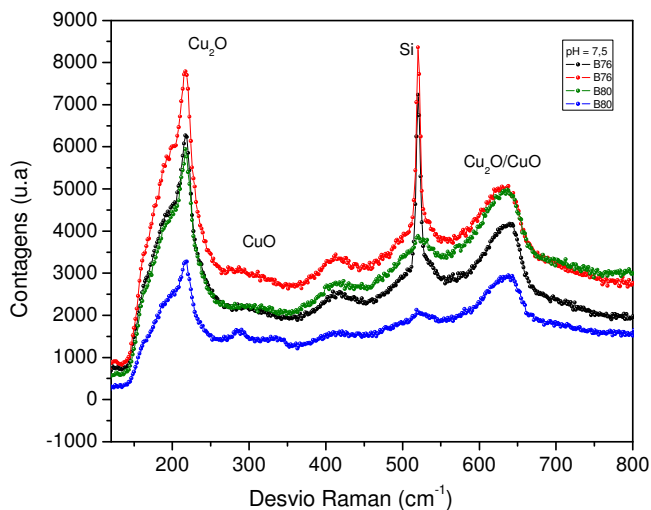


Figura 33: Raman de amostras de Cu_2O com pH 7,5 sem dopagem

A figura 33 acima mostra as medidas de espectroscopia Raman de duas amostras com tempo de deposição diferentes e com pH 7,5 não dopado (B76 e B80), esses espectros diferem apenas nas regiões da superfície da amostra onde foi realizada a medida. Aparentemente em todas as regiões de cada amostra em que foram realizadas as medidas obtem-se espectros com a mesma predominância na fase Cu_2O , isto é, em 218 cm^{-1} e 624 cm^{-1} .

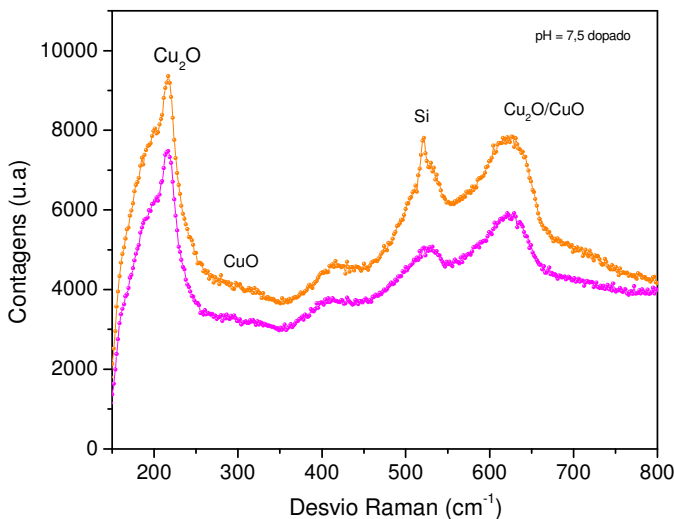


Figura 34: Raman de amostras de Cu₂O com pH 7,5 com dopagem.

A figura 34 mostra também diferentes medidas de espectroscopia Raman de uma amostras com pH 7,5 agora dopado, as medidas diferem apenas nas regiões da superfície da amostra onde foi realizada a medida. Observa-se que em todas as amostras que foram realizadas as medidas é encontrado também espectros com a mesma predominância na fase Cu₂O, e nos mesmos picos da figura anterior em 218 cm⁻¹ e 624 cm⁻¹.

A figura 35, representa os espectros Raman de duas amostras com pH 12,5 dependentes da temperatura, uma amostra a 20°C e outra a 60°C, ambas foram medidas em duas regiões distintas de sua superfície. Este espectro também apresentou as mesmas predominâncias de fase e picos das figuras discutidas acima (32 e 33), porém na análise da temperatura não houve mudança obtida entre as medidas.

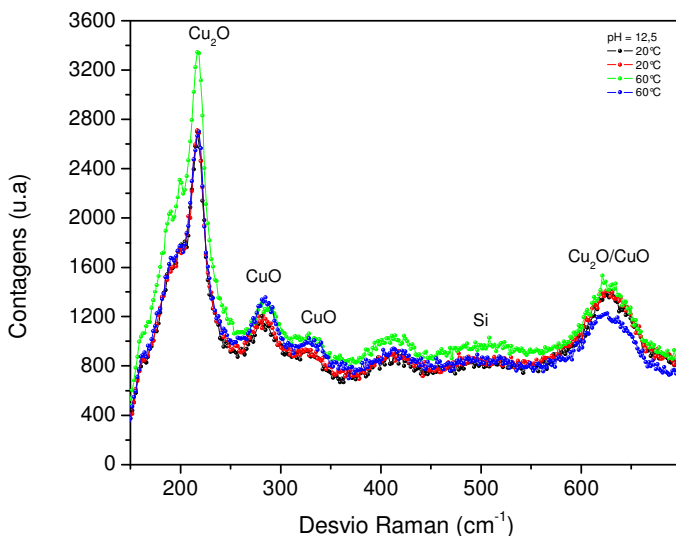


Figura 35: Raman de amostras de Cu₂O com pH 12,5 sem dopagem.

4.4 – Caracterização elétrica

Nesta sessão serão discutidos os resultados obtidos através das medidas elétricas (IxV e CxV), que é feita, através de um potenciostato (Autolab) onde são escolhidos os valores de potencial desejado e através desta varredura de potencial é observado o comportamento da corrente. Os filmes de óxido de cobre têm espessura muito pequena (da ordem de 100 a 500 nanômetros) e ainda apresentam pequenos defeitos citados anteriormente que impedem a realização das medidas em alguns pontos da superfície.

Então, para minimizar estes efeitos e realizar as medidas da melhor maneira possível foi construído um posicionador XYZ (figura 36) que é capaz de posicionar com precisão uma ponta de platina irídio de 2 micra de diâmetro sobre as regiões de contato. As pontas são obtidas pelo corte oblíquo de fios de platina irídio. As regiões dos contatos metálicos foram delimitadas através de áreas definidas por máscaras circulares com diâmetros da ordem de 0,8mm.

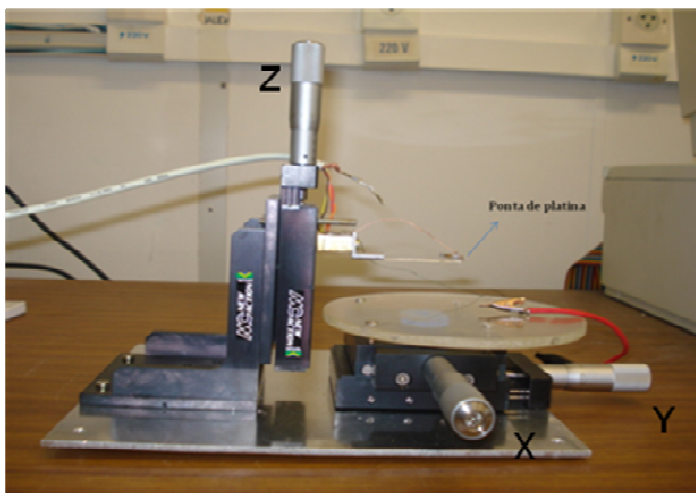


Figura 36: Foto do posicionador (XYZ) utilizado para realizar as medidas elétricas.

4.4.1 – Curvas $I \times V$

Como já foi comentado o gráfico $I \times V$ pode nos fornecer informações quanto ao tipo de junção entre o metal e o semiconductor, no caso de junção ôhmica o gráfico é uma reta com o coeficiente angular diferente de zero, no caso de uma junção Schottky o gráfico tem a forma de uma exponencial. As medidas elétricas foram realizadas de modo a obter curvas de diodo Schottky para ambos os óxidos (pH 7,5 dopado e pH 12,5), pois somente através deste tipo de diodo poderá ser realizada as medidas de capacitância a seguir.

Os metais escolhidos para a realização das medidas foram o ferro para o pH 7,5 com dopagem e o cobalto para o pH 12,5 que não foi dopado neste trabalho. Estes metais, ferro (Fe) e cobalto (Co), foram escolhidos devido a barreira Schottky com o óxido de cobre de pH 7,5 (dopado) e 12,5 respectivamente. A barreira Schottky obtida através da junção Co/ Cu_2O , já foi relatada na literatura e já é de conhecimento do LFFS, porém a barreira encontrada na junção Fe/ Cu_2O , ainda não havia sido estudada até o momento. Outros metais como o alumínio, ouro e níquel, foram testados, porém não foi encontrada junção Schottky com Cu_2O nestes metais. Já a junção ouro/óxido de cobre ($\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}$) é

ôhmica, e isso é constatado através da literatura [17] e também de medidas que foram realizadas durante este trabalho.

Na figura 37 estão representados os gráficos da junção $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$, tipo p e n respectivamente com característica de condução ôhmica. Em a) a curva foi retirada da literatura, enquanto que em b) a curva foi obtida experimentalmente para o Cu_2O tipo n com dopagem produzido neste trabalho. No gráfico b) pode ser observado valores de densidade de corrente da ordem de 100 A/cm^2 , este valor elevado, é devido ao dopante que deixa o material menos resistivo comparado ao não dopado. Na literatura a resistividade do óxido de cobre tipo n não dopado encontrada é muito elevada, da ordem de $2,5 \times 10^7$ até $8 \times 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ [17] enquanto que a resistividade obtida em filmes dopados com cloro neste trabalho, foi da ordem de $300 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$.

A resistividade muito elevada impede que o semiconductor seja utilizado na indústria de dispositivos eletrônicos, por isso a dopagem de semicondutores é muito importante para melhorar a aplicabilidade destes materiais. Hoje estes materiais são muito utilizados para fins industriais como no ramo da microeletrônica. Além disso, dopantes magnéticos também são interessantes, uma vez que semicondutores com propriedades magnéticas também são muito atrativos em estudos com fotônica e spintrônica.

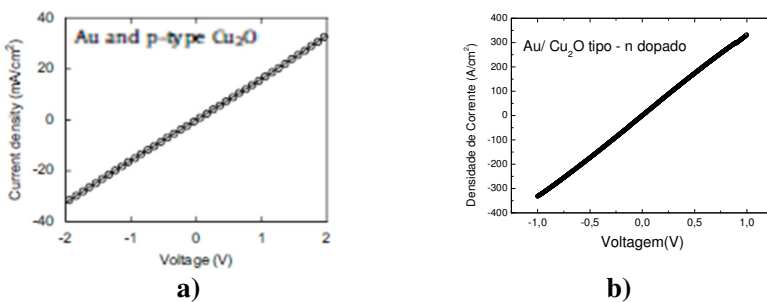


Figura 37: Gráficos representando medidas de $I \times V$ da junção $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$, tipo p não dopado e n dopado respectivamente com característica de condução ôhmica. a) curva retirada da literatura [17] b) curva obtida experimentalmente para o Cu_2O tipo n ($\text{pH} = 7,5$) com dopagem.

Através das curvas IxV das figuras 39 e 41 pode ser observado o comportamento de retificação do diodo Schottky em filmes de óxido de cobre. A diferença na simetria das curvas indica que os tipos dos semicondutores são diferentes, isto é, o tipo p em filmes com pH 12,5 e o tipo n em filmes com pH 7,5.

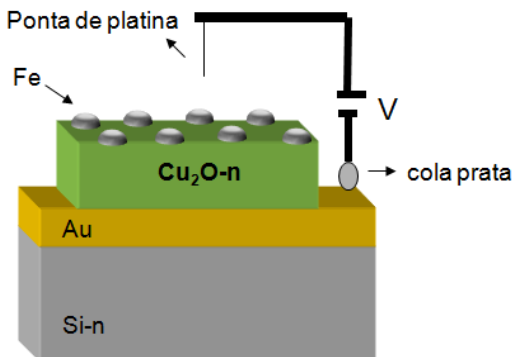


Figura 38: Ilustração de um filme de Cu_2O com pH 7,5 visto de lado pronto para a realização da medida elétrica, utilizando um contato de ferro com uma ponta de platina da ordem de 2 micra de diâmetro.

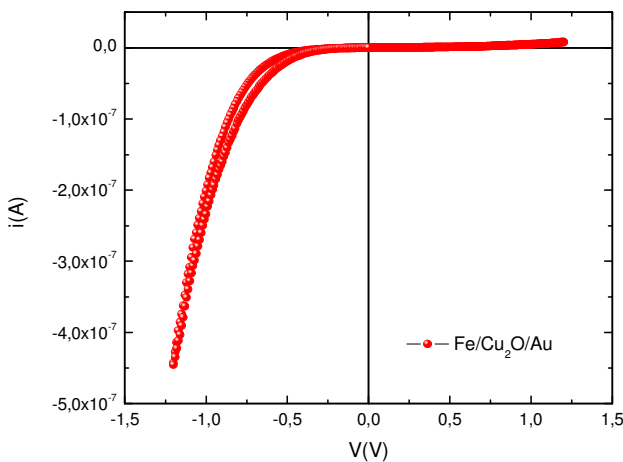


Figura 39: Curva IxV de diodo Schottky para filmes de Cu_2O com pH 7,5 dopado. A junção $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ é ôhmica e a junção $\text{Fe}/\text{Cu}_2\text{O}$ é Schottky.

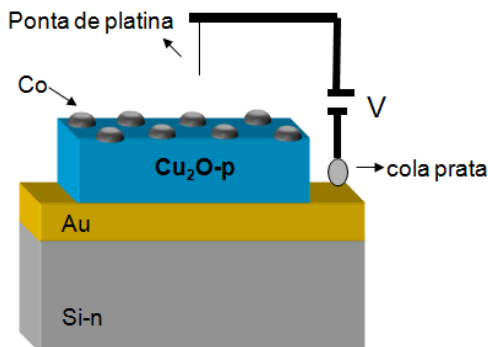


Figura 40: Ilustração de um filme de Cu_2O com pH 12,5 visto de lado pronto para a realização da medida elétrica, utilizando um contato de cobalto com uma ponta de platina da ordem de 2 micra de diâmetro.

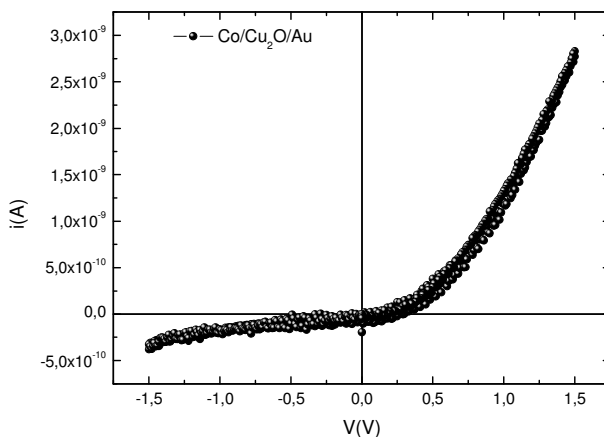


Figura 41: Curva $I \times V$ de diodo Schottky para filmes de Cu_2O com pH 12,5. A junção $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ é ôhmica e a junção $\text{Co}/\text{Cu}_2\text{O}$ é Schottky.

As figuras 38 e 40 representam um esquema de como foi feita a medida $I \times V$, sendo que os contatos circulares de cobalto e ferro, foram obtidos através da evaporação destes metais, com máscaras circulares de 0,8mm de diâmetro aproximadamente. As medidas sempre mantiveram as mesmas configurações de contato, ou seja, o pólo positivo da fonte de tensão sempre na ponta de platina e o negativo sempre no substrato de

ouro, o mesmo ocorre nas medidas de capacitância.

4.4.2 – Curvas de capacitância

As curvas IxV apresentaram características de condução Schottky, e através delas aplicou-se o método das curvas de capacitância para caracterizar o tipo de semiconductor. Primeiro foram realizadas medidas de capacitância em um semiconductor de silício p e n com contato metálico de cobalto em uma face e GaIn na outra (figura 42) para certificar a eficiência da medida e comparar com os resultados encontrados para o óxido de cobre (figura 43).

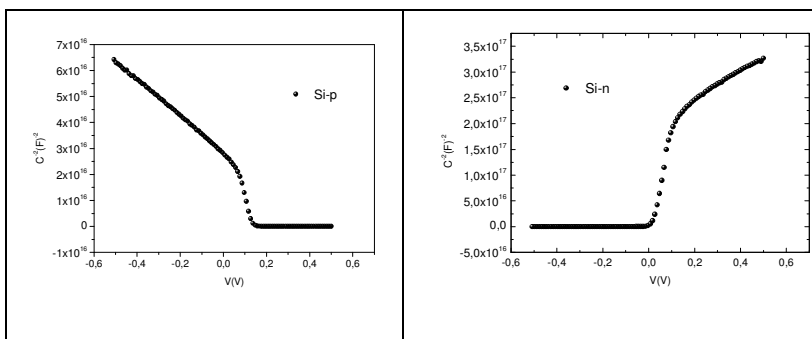


Figura 42: Curvas de capacitância para o semiconductor silício p e n, com contato metálico Schottky de cobalto.

Após este processo os filmes de óxidos de cobre com pH 12,5 e 7,5 com contatos Schottky de cobalto e ferro respectivamente (figura 43) foram submetidos as medidas de capacitância. Os resultados comprovam que em pH 12,5 temos o tipo p de semiconductor, que já era esperado para o óxido de cobre, pois é um semiconductor do tipo p, porém para o óxido de cobre com pH 7,5 e com dopagem de 0,01M de $CuCl_2$ obteve-se o tipo n do semiconductor.

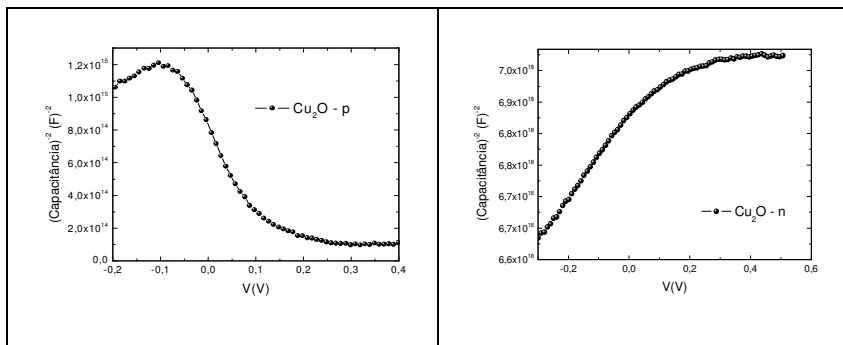
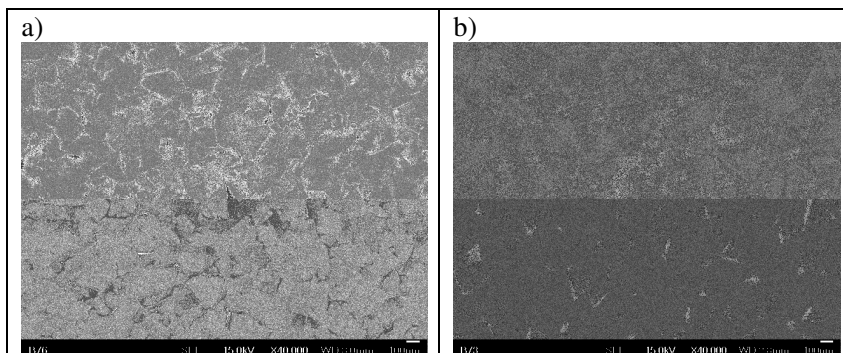


Figura 43: Curvas de capacitância para o semiconductor Cu₂O com solução de pH 12,5 e 7,5 respectivamente, com contato metálico Schottky de cobalto e ferro respectivamente.

4.5 – Microscopia Eletrônica (FEG)

A técnica de microscopia eletrônica foi empregada neste trabalho para avaliar a morfologia da superfície dos filmes de óxido de cobre e para observar se o filme cobriu toda a superfície do substrato de ouro. Através das figuras abaixo pode ser analisado ainda o tamanho e orientação dos grãos para amostras de pH 7,5 sem e com a dopagem e também para o pH 12,5. As ampliações são as mesmas para todas as amostras.



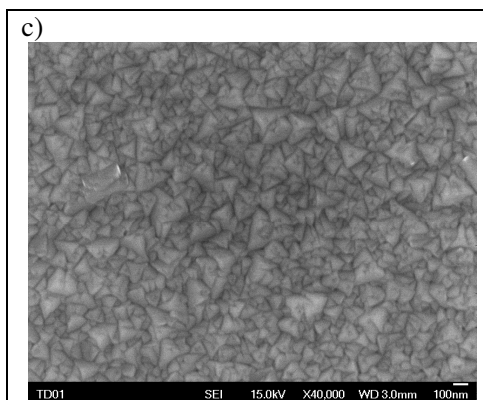


Figura 44: Imagens de FEG com depósitos à 60°C: a) pH 7,5 sem dopagem, b) pH 7,5 com dopagem c) pH 12,5.

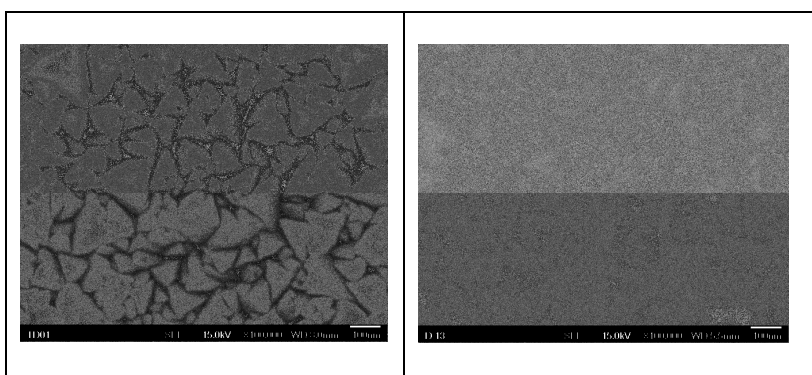


Figura 45: Imagens de FEG com solução de pH 12,5 e temperaturas de deposição 60°C e 20°C respectivamente.

As imagens acima mostram que os filmes cobriram bem o substrato e que apresentam formato piramidal. Os grãos apresentaram maior tamanho para os filmes de pH 7,5 e ficaram menores em filmes com pH 12,5. Além disso, a figura 45 mostra que aparentemente a temperatura não demonstrou ser relevante no controle do tamanho dos grãos.

4.6 – EDS

Quando utilizada a caracterização por difração de raio-x e espectroscopia Raman, não é possível observar o CuCl_2 nas amostras dopadas, porém através da análise de EDS, pode ser observada a presença de cloro em amostras dopadas com cloreto de cobre a temperatura de deposição de 60°C . É importante verificar a presença do dopante, pois assim é constatada a incorporação do material no semiconductor. Os picos não identificados da figura, são os do substrato de silício recoberto com ouro, respectivamente aparecem o silício (pico maior) e o ouro ao lado, ambos não identificados.

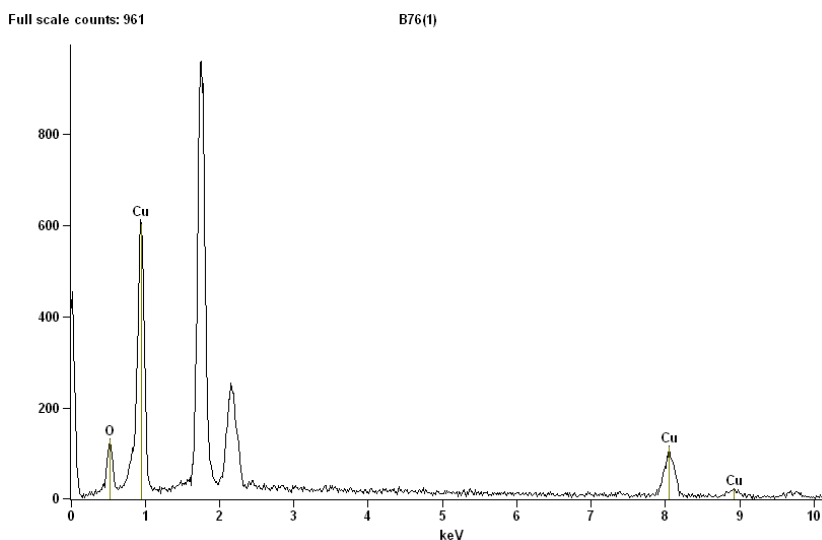


Figura 46: Análise química de uma amostra de óxido de cobre com solução de pH 7,5 sem dopagem, onde não se observa a presença de Cloro.

Full scale counts: 953

B73(1)

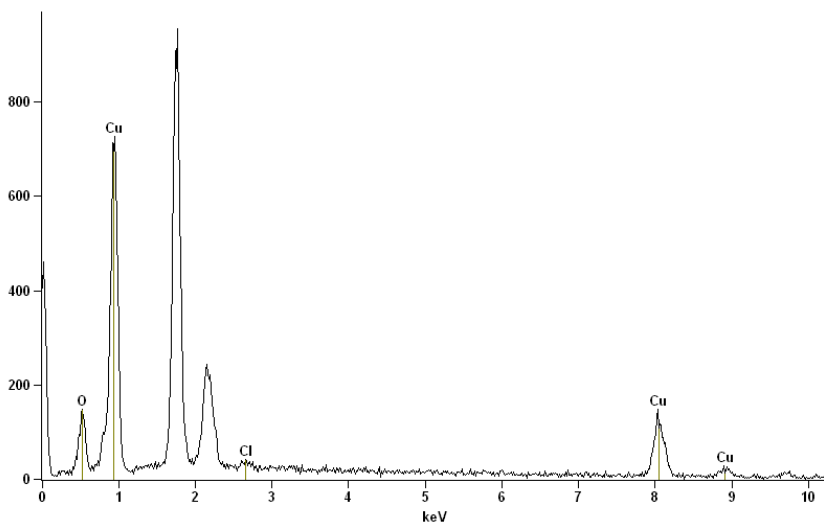


Figura 47: Análise química de uma amostra de óxido de cobre com solução de pH 7,5 com dopagem, onde se observa a presença de Cloro.

Full scale counts: 1177

TD01(1)

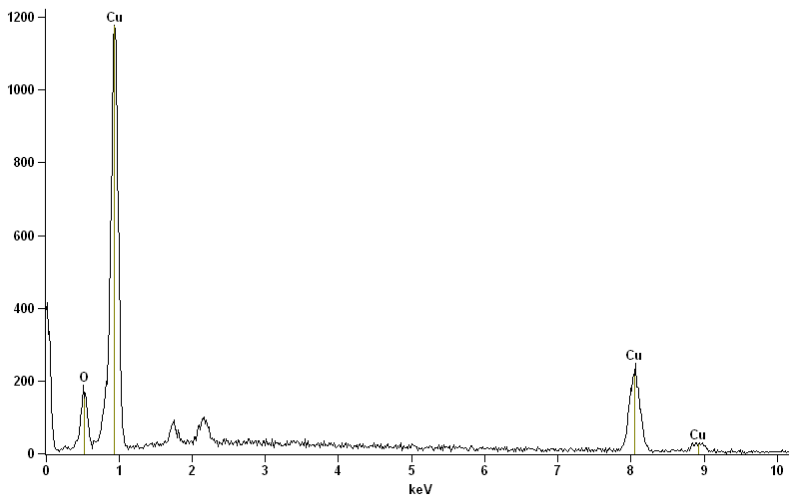


Figura 48: Análise química de uma amostra de óxido de cobre com solução de pH 12,5 que não foi dopado neste trabalho.

5 – CONCLUSÃO

Este trabalho foi realizado com o objetivo de obter filmes de óxido de cobre do tipo n através do processo de eletrodeposição com a diminuição do pH e também pela adição de um dopante na solução, que neste caso foi o cloro. É importante lembrar ainda que houve apenas um registro encontrado na literatura sobre a dopagem deste óxido para obtê-lo na forma semicondutora do tipo n. Apesar disso, muito esforço vêm sendo feito para se obter este tipo de condução neste semicondutor, pois colaboram de forma relevante para a produção de dispositivos fotovoltaicos de baixo custo.

Os filmes finos de óxido de cobre do tipo n foram obtidos com sucesso através da técnica de eletrodeposição com o pH controlado em 7,5 a temperatura de 60°C com a adição de um dopante (cloreto de cobre) incorporado a solução. Além disso, o crescimento dos filmes de óxido de cobre apresentou uma importante evolução em sua eficiência de crescimento através da adição do dopante, pelo fato da corrente de deposição ter sido aumentada significativamente neste processo.

A fim de caracterizar o tipo de semicondutor, e constatar a obtenção do tipo n neste trabalho, foram realizadas medidas elétricas. As curvas IxV apresentaram características de barreira Schottky, e através delas aplicou-se o método das curvas de capacitância (CxV) para caracterizar o tipo de semicondutor, fornecendo assim, o tipo n para pH 7,5 com dopagem de cloro. A barreira Schottky obtida para o óxido de cobre do tipo n ainda não havia sido encontrada na literatura. O metal que apresentou barreira com este semicondutor foi o ferro.

Através das técnicas de raios-X e espectroscopia Raman foi observado a presença de óxido de cobre. Os difratogramas apresentam vários picos para o Cu_2O , indicando que os filmes depositados formam um óxido policristalino. Notou-se também, para os óxidos com pH 7,5 que parecem obedecer a orientação do substrato de ouro, podendo futuramente através do controle da orientação do substrato, obter uma textura para os filmes de Cu_2O tipo n. E ainda os espectros de Raman indicam a predominância da fase Cu_2O em relação à fase CuO .

A utilização da técnica de EDS foi a única capaz de verificar a presença da pequena quantidade de dopante incorporado, por esse motivo ela foi empregada neste trabalho. Através da análise de EDS, foi possível observar a presença de cloro incorporado nas amostras de pH 7,5 dopadas com cloreto de cobre.

As imagens de microscopia eletrônica permitiram a observação do formato e do tamanho dos grãos dos filmes. As imagens de MEV-FEG revelam que quanto maior o pH da solução menor o tamanho dos grãos, no entanto, a temperatura que foi analisada para filmes com pH 12,5 parece não ter influência no tamanho dos grãos neste caso.

Através deste estudo é possível produzir estruturas fotovoltaicas, pois como já foi citado, homojunções p-n de Cu_2O aumentam sua eficiência significativamente.

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Um dos aspectos para futuras investigações seria estudar as propriedades estruturais da interface óxido-metal, via microscopia eletrônica de transmissão (TEM), sendo que tais investigações são fundamentais para o desenvolvimento de transistores, pois as propriedades de interfaces coletor/base e emissor/base influenciam na resposta do dispositivo.

A eletrodeposição poderia ser explorada na produção de nanofios de Cu_2O em matrizes nanoporosas de polycarbonato ou de alumina. A técnica de produção de nanoporos em alumínio anodizado é dominada pelo LFFS [37] assim como a eletrodeposição de materiais magnéticos nestas matrizes. Tanto a eletrodeposição quanto o processo de anodização são procedimentos de fácil controle dos parâmetros de deposição, não exigindo grandes investimentos com equipamentos e insumos, além de resultar em boa reprodutibilidade das propriedades.

A partir da eletrodeposição de nanofios de óxidos semicondutores vislumbra-se ainda a produção e o estudo de nanojunções semicondutor/metal ou nanoheterojunções. Estruturas com esta dimensionalidade são próprias para o estudo dos efeitos de corrente polarizada por spin. Tais estudos em sistemas semicondutores estão em expansão e são de grande aplicação prática no campo da spintrônica, em memórias magnéticas baseadas na inversão magnética pelo efeito de transferência de torque pela injeção de corrente polarizada em spin [10]. O desenvolvimento de projetos deste tipo permite ainda a formação de pessoal com experiência em técnicas de produção de materiais por eletrodeposição e caracterização de materiais semicondutores, de grande importância para a formação de recursos humanos para atuar em indústrias ou centros de pesquisa de alta tecnologia ligada ao setor de materiais e dispositivos eletrônicos.

Além disso, a construção de um sistema fotovoltaico a partir de homojunções pn de óxido de cobre pode ser realizada através deste estudo. Porém é importante ainda, ter um controle máximo dos parâmetros de deposição, como pH, temperatura, potencial e corrente, aumentando a produtividade destes sistemas.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S.N. Kale, et al. Appl. Phys. Letters, 82, 2100 (2003).
- [2] Longcheng Wang and Meng Tao, Electrochem. and Sol. State Letters. 10, H248 (2007).
- [3] L. C. Olsen, F.W. Adis and W. Miller, Sol. Cells. 7, 247, (1982).
- [4] L. C. Wang , et al. Thin Solid Films, 515, 3090 (2007).
- [5] H. Raebiger, S. Lany, and A. Zunger, Phys. Rev. Letter, 99, 167203 (2007).
- [6] H. Ohno, Science 281, 951, (1998).
- [7] G. A. Prinz, Science 282, 1660 (1998).
- [8] R. G. Delatorre, M. L. Munford, R. Zandonay, A. A. Pasa, W. Schwarzacher, M.S. Meruvia and I.A. Hümmelgen, Appl. Phys. Lett. 88, 233504 (2006).
- [9] R.G. Delatorre, M.L. Munford , V. Stenger, A. A. Pasa. W. Schwarzacher, M. S. Meruvia and I.A. Hümmelgen, J. Appl. Phys. 99, 08704 (2006).
- [10] A. Fert, V. Cros, J.M. George, J. Grollier, H. Jaffres, A. Hamzic, A. Vaures, G. Faini, J. Ben Youssef, H. Le Gall. , J. Mag. Magn. Matter. 272, 1706 (2004).
- [11] RESENDE, Sérgio M. Materiais de dispositivos eletrônicos, 2 ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, (2004)
- [12] ZANDONAY, Ricardo. Preparação e caracterização de filmes finos de cobalto em silício tipo p. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC, (2007).
- [13] GREEF, R. Instrumental methods in electrochemistry. Chichester: Ellis Horwood, (1985)

[14] MARTINS, L.F.O. Eletrodeposição de Cobre em Silício tipo-n Monocristalino. Dissertação de mestrado, Departamento de Física, UFSC, (1996).

[15] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu_2O substrate. Appl. Phys. Lett. 88 (2006)

[16] KITELL; C. Introdução à física do estado sólido, (1978).

[17] Kunhee Han, Meg Tao, Electrochemically deposited p-n homojunction cuprous oxide solar cells. Solar Energy Materials & Solar Cells, 93 (2009).

[18] STENGER, Vagner. Rugosidade Superficial de camadas eletrodepositadas de óxido de cobre. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica UFSC, (2008).

[19] E. H. RODERICK, Metal-Semiconductor Contacts. Londres: Oxford University Press, 201p (1980).

[20] S. M. SZE, Physics of Semiconductor Devices. Nova York: Wiley-Interscience, 812p (1969).

[21] MARCHIORI, Roberto. Tese de Doutorado – Produção por Ablação a Laser e Caracterização de Nanotubos de Carbono. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica UFSC. (2007).

[22] Southampton Electrochemistry Group, Instrumental Methods In Electrochemistry. Southampton: Horwood Publishing Ltd., 443p (2001).

[23] M. Palomar-Pardave, M. Miranda-Hernandez, I. Gonzalez et al, Surface Science 399 (1) 80-95 (1998).

[24] MUNFORD Maximiliano L. Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino. Tese de Doutorado, Departamento de Física UFSC. (2002)

[25] Xiaofei Han, Kunhee Han, and Meng Tao, Electrochem. and Sol.

State Letters. 12, H89 – H91 (2009).

[26] DELATORRE, Rafael G. Transistor de Base Metálica tipo-p Eletrodepositado. Departamento de Física, Tese de Doutorado. Departamento de física UFSC (2007).

[27] DELATORRE, Rafael G. Filmes de Óxidos de Metais de Transição preparada por Eletrodeposição. Exame de qualificação de doutorado, Departamento de Física UFSC (2005).

[28] S. Bijani, L. Martinez, M. Gabás, E. A. Dalchiele and J.-R. Ramos-Barreto. J. Phys. Chem, 113, 19482-19487. (2009)

[29] Kotaro Mizuno, et al. Journal of the Electrochemical Society, 152, (2005).

[30] Wang Z, Wang H, Wang L. and Pan L. Cryst. Res. Technol. 44, DOI 10.1002. (2009)

[31] Y. C. Zhou, Jay A. Switzer, Mat Res Innovat (1998)

[32] G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V. Em. Vamvakas, D. Davazoglou. Thin Solid Films 515 (2006).

[33] L. Liao, B. Yan, Y. F. Hao, et al. Applied Physics Letters 94, (2009).

[34] M. T. S. Nair, et al. Applied Surface Science 150 (1999).

[35] LIMA, Luiz Carlos de. Produção e caracterização de estruturas magnéticas eletrodepositadas sobre substratos nanoestruturados. Proposta de Tese. Exame de qualificação de doutorado em Engenharia Metalurgia e de Materiais. COPPE/ UFRJ (2006).

[36] FIORI, Márcio. A. Dissertação de Mestrado – Eletrodeposição de Níquel em Silício Tipo n Monocristalino. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Física UFSC (2000).

[37] DORICO, Erildo. Eletrodeposição de materiais nonoestruturados em matrizes de alumina porosa. Exame de qualificação de doutorado. Departamento de Engenharia Mecânica. PGMAT – UFSC.

[38] MONCH W. Semiconductor Surfaces and Interfaces. 2º edição. Berlim: Springer, 442p (1995)

[39] LCME - Laboratório Central de Microscopia Eletrônica - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC
<<http://www.lcme.ufsc.br/index.jsp?page=arquivos/Equipamentos2.html>
> Acesso em: dezembro 2009.

[40] BOLDO Emerson. M. Estudo de Filmes Finos e Multicamadas Metálicas por Difractometria de Raio-X. Dissertação de mestrado. Departamento de Física. UFSC.

[41] M. Palomar-Pardave, M. Miranda- Hernandez, I. Gonzalez ET AL, Surface Science 399 (1) 80-95 (1998).

[42] A. A. Pasa, M. L. Munford, Electrodeposition – Encyclopedia of Chemical Processing. New York: Dekker Encyclopedias, p.821-832 (2006).

[43] I. S. Brant, C. I. L. de Araujo, V. Stenger, R. G. Delatorre, and A. A. Pasa *Eletrochemical Soc.*, 14 (1) 413-419 9 (2008)

